

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3814853 A1

②1 Aktenzeichen: P 38 14 853.6
②2 Anmeldetag: 2. 5. 88
④3 Offenlegungstag: 10. 11. 88

⑤1 Int. Cl. 4:
C25D 13/06

B 05 D 7/26
B 05 D 3/02
B 05 D 1/16
B 05 D 1/36
B 05 D 7/16
C 09 D 5/44
C 09 D 3/58
C 09 D 5/02
C 09 D 5/38
C 09 D 5/46

DE 3814853 A1

⑤1 // C08L 63/02,33/04,67/00,83/04,C09D 3/81,3/66,3/82,17/00,C09C 1/36,1/46,C09B 47/04

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

02.05.87 JP P 107956/87 10.07.87 JP P 173541/87
10.07.87 JP P 173542/87 10.07.87 JP P 173543/87
14.07.87 JP P 175453/87 22.07.87 JP P 183211/87
22.07.87 JP P 183212/87

⑦1 Anmelder:

Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

⑦4 Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Beschichtungsverfahren

Es wird ein Beschichtungsverfahren beschrieben, gemäß dem

(i) auf ein Substrat ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, das einen Film bildet und das aus

(A) einem kationisch elektrisch abscheidbaren Epoxyharz mit einer Oberflächenspannung von 40 bis 60 dyn/cm, welches ein kathodisch elektrisch abscheidbares wäßriges Bad durch Neutralisation mit einer Säure ergibt, und

(B) ein nichtionisches filmbildendes Harz mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 45 dyn/cm besteht,

aufgetragen wird, wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (A) zu Harz (B) von 60 : 40 bis 98 : 2 beträgt und die Oberflächenspannung des Harzes (A) größer ist als die des Harzes (B), und der aufgetragene Film durch Erwärmen gehärtet wird,

(ii) ein gefärbtes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels als erster Deckanstrich aufgetragen wird und

(iii) ein Pulver-Anstrichmittel, welches einen transparenten Film ergibt, der gefärbt sein kann, als zweiter Deckanstrich aufgetragen wird.

DE 3814853 A1

Patentansprüche

1. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 (i) auf ein Substrat ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, welches einen mehrschichtigen Film bildet und das
 (A) ein kationisch elektrisch abscheidbares Epoxyharz mit einer Oberflächenspannung von 40 bis 60 dyn/cm, welches ein kathodisch elektrisch abscheidbares wäßriges Bad durch Neutralisation mit Säure bilden kann, und
 10 (B) ein nichtionisches filmbildendes Harz mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 45 dyn/cm enthält,

wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (A) zu Harz (B) von 60 : 40 bis 98 : 2 beträgt und die Oberflächenspannung des Harzes (A) größer ist als die des Harzes (B), aufgetragen wird, und der aufgetragene Film durch Erhitzen gehärtet wird,

- 15 (ii) ein gefärbtes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels als erster Deckanstrich aufgetragen wird und
 (iii) als zweiter Deckanstrich ein Pulver-Anstrichmittel, welches einen transparenten Film, der gefärbt sein kann, aufgetragen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisch elektrisch abscheidbare Harz (A) ein Polyglycidylether eines Polyphenols mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens 380 und einem Epoxyäquivalent von 190 bis 2000 ist.

25 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisch elektrisch abscheidbare Epoxyharz (A) ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von 800 bis 2000 und ein Epoxyäquivalent von 400 bis 1000 besitzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisch elektrisch abscheidbare Epoxyharz (A) eine Oberflächenspannung von 45 bis 55 dyn/cm aufweist.

30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische filmbildende Harz (B) ausgewählt wird unter Acrylharzen, Polyesterharzen, polyestermodifizierten Harzen und siliconmodifizierten Harzen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische filmbildende Harz (B) eine Oberflächenspannung von 28 bis 40 dyn/cm aufweist.

35 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationisch elektrisch abscheidbare Epoxyharz (A) und das nichtionische filmbildende Harz (B) unverträglich oder schwer verträglich miteinander sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Harzes (A) zu dem Harz (B) in dem kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel, welches einen mehrschichtigen Film bildet, von 70 : 30 bis 95 : 5 beträgt.

40 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gefärbte Anstrichmittel ein Anstrichmittel auf Wassergrundlage ist, welches ein Metallpigment und/oder ein gefärbtes Pigment enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gefärbte Anstrichmittel ein Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels ist, welches einen Farbstoff enthält.

45 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als erster Deckanstrich ein gefärbtes Pigment, das ein Metallpigment und/oder ein gefärbtes Pigment enthält, zuerst aufgebracht wird und daß dann eine Farbe bzw. ein Anstrichmittel, welches einen Farbstoff enthält, aufgebracht wird.

50 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als erster Deckanstrich ein gefärbtes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels, welches einen aufgetragenen Film mit einer durchschnittlichen Lichtdurchlässigkeit bei einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm von nicht mehr als 5% bei der gehärteten Filmdicke von 30 µm aufweist, aufgetragen wird und daß dann ein Anstrichmittel aufgetragen wird, welches ein mit Titandioxid beschichtetes Eisenoxidpigment (Ti-MIO; von dem angelsächsischen Ausdruck titanium dioxide-coated iron oxide pigment) enthält.

55 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Anstrichmittel, welches mit Titandioxid beschichtetes Eisenoxidpigment enthält, ein Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels ist und mit Titandioxid beschichtetes Eisenoxidpigment enthält, das aus Eisenoxidteilchen, die mindestens 80 Gew.-% α -Eisenoxidkristalle enthalten, und Titandioxid, mit welchem die Eisenoxidteilchen beschichtet sind, besteht, wobei das mit Titandioxid beschichtete Eisenoxidpigment eine longitudinale Größe (durchschnittlicher Zentrums-Teilchendurchmesser) von 5 bis 30 µm und eine Dicke von 1/10 bis 1/20 der longitudinalen Größe besitzt, wobei die Menge an mit Titandioxid beschichtetem Eisenoxidpigment 1 bis 30 Gew.-% Teile pro 100 Gew.-% Teile (Feststoffe) der Trägerkomponente beträgt.

60 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gefärbte Anstrichmittel ein Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels ist, welches plättchenartige Kristalle aus Phthalocyanin mit einem langen Durchmesser von 5 bis 50 µm und einem kurzen Durchmesser von 1 bis 30 µm und mindestens ein färbendes Mittel, ausgewählt unter färbenden Pigmenten mit einer Größe von nicht mehr als 1 µm, und Glimmer enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gefärbte Anstrichmittel ein Anstrichmittel

auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels ist, welches schuppenförmige Graphitteilchen enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver-Anstrichmittel ein Pulver-Anstrichmittel ist, welches selbst im wesentlichen keinen Farbstoff bzw. kein färbendes Mittel enthält und welches einen transparenten aufgetragenen Film ergibt.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gefärbte Anstrichmittel, welches einen beschichteten Film mit einer durchschnittlichen Durchlässigkeit für das sichtbare Licht bei einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm von nicht mehr als 5% bei einer Filmdicke von 20 µm ergibt, als erster Deckanstrich auf die Oberfläche des elektrisch abgeschiedenen Films aufgetragen wird und daß dann ein Pulver-Anstrichmittel, welches ein färbendes Mittel enthält und welches einen transparenten aufgetragenen Film mit einer durchschnittlichen Lichtdurchlässigkeit für das sichtbare Licht bei einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm von 30 bis 90% bei einer Filmdicke von 60 µm ergibt, als zweiter Deckanstrich aufgetragen wird.

18. Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem Verfahren nach Anspruch 1 beschichtet worden ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsverfahren, das eine verringerte Zahl an Beschichtungsstufen aufweist, beschichtete Filme mit sehr guter Endbeschaffenheit ergibt und in vorteilhafter Weise zu einer Ersparnis der Ressourcen und einer Kontrolle der Umweltverschmutzung führt.

Außerteile von Kraftfahrzeugen, Fahrrädern, elektrischen Geräten usw. erfordern ein ästhetisches Aussehen, und sie werden im allgemeinen mit wärmehärtenden Anstrichmitteln, die mit organischen Lösungsmitteln verdünnt sind, fertiggestellt. In vielen Fällen erfolgt dies gemäß dem sogenannten Zweiüberzugs-Einbackverfahren, gemäß dem auf das Substrat für die Korrosionsbeständigkeit ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel aufgetragen wird, zur Sicherstellung der Wetterbeständigkeit ein Zwischen-Anstrichmittel aufgetragen wird, die beiden aufgetragenen Filme durch Erhitzen gehärtet werden, weiterhin eine in der Wärme härtende Emaille-Anstrichfarbe auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels, die ein gefärbtes Pigment und/oder ein Metallpigment enthält (die im folgenden als "Grundanstrich" bezeichnet wird), als Deckanstrich aufgetragen wird, der Deckanstrich in der Luft getrocknet wird, schließlich auf den Deckanstrich ein in der Wärme härtendes klares Anstrichmittel auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels aufgetragen wird und bei dem dann die beiden aufgetragenen Filme gleichzeitig durch Erhitzen gehärtet werden.

In den vergangenen Jahren hat der Bedarf für das bessere Aussehen von Endüberzügen bzw. Finishes beispielsweise hinsichtlich der Glätte, der Genauigkeit des Bilderglanzes, der Völligkeit, dem Einsparen von Ressourcen und der Kontrolle der Umweltverschmutzung zugenommen. Weiterhin wird angestrebt, die Kosten der Beschichtung zu erniedrigen.

Hinsichtlich der Verbesserung des Aussehens der Endüberzüge hat man verschiedene Maßnahmen, wie die Zugabe verschiedener Mittel zur Regulierung der Rheologie wie auch zum Glätten der Decküberzüge, unternommen. Man hat weiterhin Zwischenüberzüge poliert. Es wurden ebenfalls Versuche unternommen, Anstrichmittel mit hohem Feststoffgehalt zu verwenden, um die Umweltverschmutzung zu kontrollieren.

Die Zugabe von Mitteln, die die Rheologie regulieren, ist jedoch bei dem zuvor erwähnten Verfahren keine Lösung der zuvor erwähnten Probleme, da die Verbesserung der Glätte und die Genauigkeit des Bilderglanzes, die mittels dieses Verfahrens erreicht wird, beschränkt ist. Andererseits wird durch ein Polieren der Zwischenüberzüge die Zahl der Verfahrensstufen kontrolliert, und durch das Polieren wird das Aussehen des Endüberzugs nicht ausreichend verbessert. Die bekannten Grundanstrichmittel auf der Grundlage organischer Lösungsmittel enthalten große Mengen an organischen Lösungsmitteln, und dies ist vom Standpunkt der Ressourcenersparnis und der Kontrolle der Umweltverschmutzung unerwünscht. Die Verringerung der Menge an organischen Lösungsmitteln in Anstrichmitteln mit hohem Feststoffgehalt ist natürlich begrenzt, und werden diese Anstrichmittel als Grundanstriche verwendet, ist es schwierig, weiße Endüberzüge im Vergleich mit schwach gefärbten Metall-Anstrichmitteln, wie mit silberfarbenen Anstrichmitteln, zu erhalten. Andererseits ist ein Beschichtungsverfahren verfügbar, gemäß dem ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, ein Zwischen-Anstrichmittel, ein Anstrichmittel auf Wasser- und Metallgrundlage und ein klares Pulver-Anstrichmittel aufgebracht werden. Dieses Beschichtungsverfahren besitzt jedoch den Nachteil, daß die Zahl der erforderlichen Stufen hoch ist und daß die Gesamtkosten hoch sind.

Die Anmelderin hat ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt, um ein Beschichtungsverfahren zu entwickeln, das die verschiedenen Nachteile der bekannten oben beschriebenen Verfahren nicht besitzt. Erfindungsgemäß soll ein Beschichtungsverfahren zur Verfügung gestellt werden, das eine verringerte Zahl an Beschichtungsstufen aufweist, beschichtete Filme mit sehr gutem Endaussehen ergibt und das eine vorteilhafte Einsparung von Ressourcen und eine Kontrolle der Umweltverschmutzung ermöglicht.

Es wurde jetzt gefunden, daß die obige Aufgabe gelöst werden kann, ohne daß es erforderlich ist, einen Zwischenüberzug zu verwenden, wenn man ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel einer spezifischen Zusammensetzung, ein gefärbtes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels (erster Deckanstrich) und ein Pulver-Anstrichmittel (zweiter Deckanstrich) verwendet. Der in der vorliegenden Anmeldung verwendete Ausdruck "kationisch oder kathodisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel" soll jegliche Art von Lacken und die elektrophoretische Lackierung mit umfassen. Der Ausdruck "Beschichtungsverfahren" soll jegliches Anstrich- oder Lackierungsverfahren mit umfassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

(i) auf ein Substrat ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, welches einen Film bildet, aufge-

tragen wird und das aus

(A) einem kationisch elektrisch abscheidbaren Epoxyharz mit einer Oberflächenspannung von 40 bis 60 dyn/cm, welches ein kathodisch elektrisch abscheidbares wäßriges Bad durch Neutralisation mit einer Säure bilden kann, und

(B) einem nichtionischen filmbildenden Harz mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 45 dyn/cm besteht,

wobei das Gewichtsverhältnis von Harz (A) zu Harz (B) von 60 : 40 bis 98 : 2 beträgt und die Oberflächenspannung des Harzes (A) größer ist als die des Harzes (B), und der aufgetragene Film durch Erhitzen gehärtet wird,

(ii) als ein erster Deckanstrich ein gefärbtes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels aufgetragen wird und

(iii) als zweiter Deckanstrich ein Pulver-Anstrichmittel, welches einen transparenten Film, der gefärbt sein kann, ergibt, aufgetragen wird.

Es ist ein charakteristisches Merkmal des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens, daß der erste Deckanstrich (ii) und der zweite Deckanstrich (iii) nacheinander auf den aufgetragenen Film aus dem spezifischen kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel, der bei der Stufe (i) gebildet wurde, ohne Anwendung eines Zwischenüberzugs, wie er gemäß dem Stand der Technik allgemein verwendet wird, aufgetragen werden können.

Das bei der Stufe (i) verwendete kationisch abscheidbare Anstrichmittel kann einen mehrschichtigen Film bilden, der einen solchen Konzentrationsgradienten aufweist, daß durch eine einzige elektrische Abscheidungsbeschichtung das korrosionsresistente Harz hauptsächlich in der unteren Schicht (die an die Oberfläche des Metallsubstrats angrenzt) und das wetterbeständige Harz hauptsächlich in der oberen Schicht verteilt sind. Genauer gesagt, ist das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittel beispielsweise ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, welches als Bindemittel ein kationisch elektrisch abscheidbares Epoxyharz enthält, in dem ein nichtionisches filmbildendes Harz mit ausgezeichneter Wetterbeständigkeit, wie ein Acrylharz oder ein Polyesterharz, dispergiert ist. Die nichtionischen filmbildenden Harzteile sind in dem Epoxyharz sehr stabil dispergiert, und das Anstrichmittel besitzt eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit. Als Folge des Vermischens des kationisch elektrisch abscheidbaren Epoxyharzes und des nichtionischen filmbildenden Harzes in spezifischen Anteilen und der Begrenzung der Oberflächenspannungen der beiden Harze, wie oben erwähnt, wird ein aufgetragener Film, der aus dem kationisch elektrisch abscheidbaren Bad elektrisch abgeschieden wurde, unter Verwendung dieser kationisch elektrisch abscheidbaren Farbe gebildet, der eine mehrschichtige Struktur beim Backen annimmt, und wobei das nichtionische filmbildende Harz in die obere Schicht steigt und das Epoxyharz in die untere Schicht, welche die Oberfläche des Metallsubstrats berührt, wandert, bedingt durch den Unterschied in der Oberflächenspannung, und dementsprechend wie die obere Schicht hauptsächlich aus dem nichtionischen filmbildenden Harz gebildet, und die untere Schicht wird hauptsächlich aus dem Epoxyharz gebildet. Somit kann durch eine elektrisch aufgebrachte Beschichtung und ein Brennen bzw. Backen ein mehrschichtiger aufgetragener Film mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit und Wetterbeständigkeit gebildet werden.

Es wurde gefunden, daß, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die Stufe der Anwendung eines Zwischenüberzugs verzichtet wird und die Deckanstriche direkt nacheinander gemäß den Stufen (ii) und (iii) auf den gehärteten aufgetragenen Film aus dem kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel aufgetragen werden, ein Abschälen der Decküberzüge bei der Einwirkung von Wetter nicht auftritt (das Phänomen, bei dem das Grundierungsmittel durch Licht photozersezt wird, welches durch die Decküberzüge hindurchdringt, und wobei während der Aufbewahrung im Freien ein Abschälen zwischen dem Grundierungs- und dem Deckanstrich auftritt). Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt weiterhin den Vorteil, daß die Beschichtungsstufen erniedrigt werden können, da auf die Beschichtungsstufe für den Zwischenanstrich verzichtet werden kann. Die Beschichtungskosten können somit verringert werden.

Der aufgetragene Film bzw. der Anstrich aus dem kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel, der bei der Stufe (i) gebildet wird, besitzt eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit. Spezifisch, wenn der gehärtete aufgetragene Film aus dem obigen Anstrichmittel alleine mit Licht von $1100 \text{ K J/m}^2 \cdot \text{h}$ während 40 Stunden belichtet wird, besitzt der Film eine 60° -Spiegelreflexionsvermögen-Retention von normalerweise mindestens 50%, bevorzugt von mindestens 60%.

Das gefärbte Anstrichmittel, welches bei der Stufe (ii) verwendet wird, kann beispielsweise ein Metall-Anstrichmittel oder ein Anstrichmittel, welches eine feste Farbe enthält, sein, wobei diese Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel als Lösungsmittel oder als Dispersionsmedium enthalten. Da das gefärbte Anstrichmittel normalerweise mit geringen Feststoffkonzentrationen verwendet wird, besitzt es eine große Volumenschrumpfung während der Zeit vom Beschichten zum Härten, und das schuppenförmige Metallpigment wird leicht parallel zu der beschichteten Oberfläche orientiert. Man erhält somit ein brillantes Metallaussehen bzw. -gefühl. Bei Finishüberzügen mit fester Farbe werden die unebenen Oberflächen, die während des Beschichtens auftreten, leicht geglättet, und der entstehende aufgetragene Film besitzt eine ausgezeichnete Glätte und Genauigkeit bzw. Ausgeprägtheit des Bilderglanzes.

Da das Pulver-Anstrichmittel, welches bei der Stufe (iii) aufgebracht wird, kein organisches Lösungsmittel enthält, ist dies für die Einsparung von Ressourcen und für die Kontrolle der Umweltverschmutzung besonders wirksam. Da es in einer Dicke von $60 \mu\text{m}$ oder darüber aufgetragen werden kann, kann die aufgetragene Oberfläche zu einem ausgezeichneten Aussehen mit Volligkeit, Glätte und Genauigkeit des Bilderglanzes hergestellt werden.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren näher erläutert.

(i) Kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel bzw. Beschichtungsmittel bzw. Lack

Das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittel wird auf die Oberfläche des Metallsubstrats bei der Stufe (i) aufgetragen. Es ist ein kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, das einen mehrschichtigen Film ergibt und

(A) ein kationisch elektrisch abscheidbares Epoxyharz mit einer Oberflächenspannung von 40 bis 60 dyn/cm, welches ein kathodisch elektrisch abscheidbares wäßriges Bad durch Neutralisation mit einer Säure ergibt [das im folgenden als Harz (A) bezeichnet wird], und

(B) ein nichtionisches filmbildendes Harz mit einer Oberflächenspannung von 25 bis 45 dyn/cm [das im folgenden als Harz (B) bezeichnet wird],

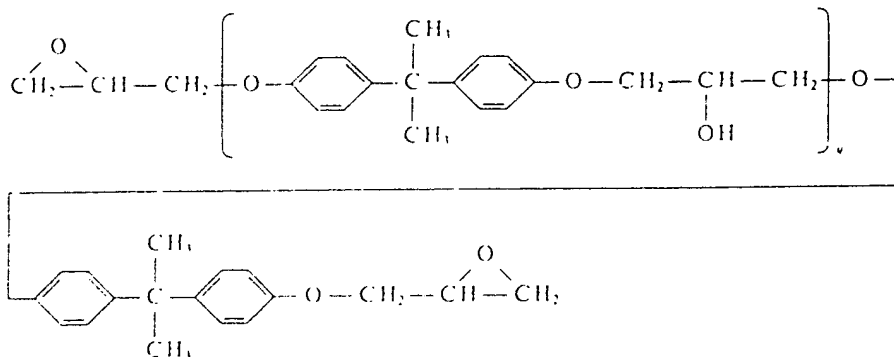
enthält.

Das Gewichtsverhältnis von Harz (A) zu Harz (B) beträgt von 60 : 40 bis 98 : 2, und die Oberflächenspannung des Harzes (A) ist größer als die des Harzes (B).

Das kationisch elektrisch abscheidbare Epoxyharz [Harz (A)] kann irgendeines der Amin-Epoxyharz-Addukte sein, die man in der Vergangenheit auf dem Gebiet der kationischen elektrischen Abscheidungsbeschichtung verwendet hat. Beispiele sind Addukte von Polyepoxiden und primären Mono- oder Polyaminen, sekundären Polyaminen oder primären-sekundären gemischten Polyaminen (vgl. zum Beispiel US-PS 39 84 299); Addukte von Polyepoxiden und sekundären Mono- oder Polyaminen mit einer ketiminisierten primären Aminogruppe (vgl. zum Beispiel US-PS 40 17 438); und Produkte, die durch Veretherung von Polyepoxiden mit Hydroxyverbindungen erhalten werden, die eine ketiminisierte primäre Aminogruppe enthalten (vgl. zum Beispiel offengelegte japanische Patentanmeldung 43 013/1984). Diese Polyaminharze können mit Polyisocyanatverbindungen, die mit Alkoholen maskiert sind, unter Bildung elektrisch abgeschiedener Filme gehärtet werden.

Amin-Epoxyharz-Addukte, die ohne Verwendung maskierter Isocyanate gehärtet werden können, können ebenfalls verwendet werden. Beispiele sind Harze, die durch Einführung von β -Hydroxyalkylcarbamatgruppen in Polyepoxide erhalten werden (vgl. zum Beispiel japanische offengelegte Patentanmeldung 1 55 470/1984); und Harze des Typs, die durch Ester-Austauschreaktion gehärtet werden können (vgl. zum Beispiel japanische offengelegte Patentanmeldung 80 436/1980). Die Polyepoxide, die zur Herstellung des Harzes (A) verwendet werden, umfassen Polyglycidylether von Polyphenolen, welche durch Umsetzung von Polyphenolen mit Epichlorhydrin in Anwesenheit von Alkalien gebildet werden. Typische Beispiele für Polyepoxide sind Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propan, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, Bis(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxyphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Phenolnovolake und Kresolnovolake und ihre Polymeren.

Polyglycidylether von Polyphenolen mit einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens etwa 380, bevorzugt etwa 800 bis 2000, und Epoxyäquivalenten von 190 bis 2000, bevorzugt von 400 bis 1000, sind unter den obigen Polyepoxiden wegen ihrer Preise und Korrosionsbeständigkeit besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Polyepoxide der folgenden allgemeinen Formel



worin q 0 bis 4 bedeutet.

Das Harz (A), welches in dem kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel der Stufe (i) verwendet wird, sollte eine Oberflächenspannung von 40 bis 60 dyn/cm, bevorzugt von 45 bis 55 dyn/cm, aufweisen. Liegt seine Oberflächenspannung unter 40 dyn/cm, ist seine Verträglichkeit mit dem Harz (B) zu gut, so daß es schwierig ist, einen mehrschichtigen aufgetragenen Film mit dem gewünschten Konzentrationsgradienten zu bilden. Der aufgetragene Film besitzt eine verringerte Wetterbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Wenn andererseits seine Oberflächenspannung 60 dyn/cm überschreitet, nimmt der Konzentrationsgradient extrem zu, so daß sich die Harze (A) und (B) vollständig in zwei Schichten trennen, und die Entlaminierungsfestigkeit der Harze (A) und (B) schlecht wird.

Die Oberflächenspannungen der Harze (A) und (B) werden bei der vorliegenden Erfindung nach dem folgenden Verfahren bestimmt.

Das Harz (A) oder (B) wird mit einem Lösungsmittel verdünnt. Die Lösung wird auf eine entfettete glatte Zinnplatte mittels einer Stabbeschichtungsvorrichtung bis zu einer Dicke des trockenen Films von 10 μm aufgetragen. Der beschichtete Film wird bei Raumtemperatur an der Luft während einem Tag getrocknet und

dann weiter bei 50°C und 0,1 at während einem Tag getrocknet. Nach dem Stehen bei Raumtemperatur während 10 Minuten wird entionisiertes Wasser tropfenweise zugegeben, und der Kontaktwinkel (θ) mit dem getrockneten Harz wird bestimmt.

Die Oberflächenspannung des Harzes (A) oder (B) wird gemäß der empirischen Formel von Sell und Neumann wie folgt berechnet:

$$\cos \theta = \frac{(0,015 \gamma_S - 2) \sqrt{\gamma_S \gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L (0,015 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} - 1)}$$

10 worin

γ_L die Oberflächenspannung (72,8 dyn/cm) von Wasser und
 γ_S die Oberflächenspannung (dyn/cm) des Harzes (A) oder (B) bedeuten.

15 Das Harz (B), welches bei der Stufe (i) des kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittels verwendet wird, kann irgendein wärmehärtendes thermoplastisches Harz mit ausgezeichneter Wetterbeständigkeit sein. Acrylharze, Polyesterharze, polyestermodifizierte Harze und siliconmodifizierte Harze werden bevorzugt verwendet. Es ist wichtig und wesentlich, daß das Harz (B) nichtionisch ist, nämlich daß es keine funktionelle Gruppe enthält, welche durch Neutralisation mit einer Säure eine kationische Gruppe bildet. Wenn das Harz (B) ionisch ist, wird seine Oberflächenspannung hoch, und es ist erforderlich, das Harz (B) so auszuwählen, daß die Oberflächenspannung des Skeletteils (nichtionischer Teil) niedrig ist, damit ein mehrschichtiger aufgetragener Film mit einem idealen Konzentrationsgradienten erhalten wird. Dementsprechend besitzt der entstehende mehrschichtige aufgetragene Film die Tendenz, eine niedrige Entlaminierungsfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufzuweisen. Bevorzugte Harze (B) werden spezifisch beschrieben.

25 Die nichtionischen Acrylharze können durch (Co)polymerisation von mindestens einem ungesättigten Monomeren, ausgewählt entsprechend den erforderlichen Eigenschaften unter Alkyl(meth)acrylaten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat; (Meth)acrylsäure; aromatischen Vinylverbindungen, wie Styrol und seinen Derivaten (beispielsweise α -Methylstyrol); (Meth)acrylonitril; und Butadien, erhalten werden.

30 Diese Acrylharze besitzen geeigneterweise ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von etwa 3000 bis etwa 100 000, bevorzugt etwa 4000 bis etwa 50 000. Wenn die Acrylharze eine Hydroxylgruppe als funktionelle Gruppe enthalten, können sie durch Umsetzung mit Polyisocyanatverbindungen, welche Vernetzungsmittel für das Harz (A) sind, erhalten werden.

35 Die nichtionischen Polyesterharze als Harz (B) können Harze umfassen, welche beispielsweise durch Polykondensation in an sich bekannter Weise einer polybasischen bzw. mehrbasischen Komponente, wie Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Promellithsäure, Pyromellithsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebacinsäure und Brassylsäure, und einer Polyalkoholkomponente, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und Triclyclodecandimethanol, gebildet werden können. Zu diesem Zeitpunkt kann das Molekulargewicht der Polymeren unter Verwendung von Benzoesäure, p-t-Butylbenzoesäure etc. als Endblockierungsmittel reguliert werden.

40 Ein Gemisch aus Acrylharz und dem Polyesterharz kann ebenfalls als Harz (B) verwendet werden. Polyestermodifizierte (gepfropfte) Acrylharze und acrylmodifizierte (gepfropfte) Polyesterharze können synthetisiert werden, wenn man die zuvor erwähnten Materialien vermischt, und sie können als Harz (B) verwendet werden (diese Harze werden im allgemeinen in der vorliegenden Anmeldung als "polyestermodifizierte Harze" bezeichnet).

45 Die nichtionischen siliconmodifizierten Harze sind Harze, die durch Modifizierung der Grundharze, wie der zuvor erwähnten Acrylharze oder Polyesterharze oder Alkydharze, mit Siliconharzen erhalten werden. Die Menge an Siliconharz, die verwendet wird, beträgt nicht mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Grundharzes und des Siliconharzes. Wenn der Gehalt an Siliconharz 50 Gew.-% übersteigt, wird die Entlaminierungsfestigkeit des entstehenden aufgetragenen Films, bezogen auf den Deckanstrich, verringert, und die Harze (A) und (B) trennen sich vollständig in zwei Schichten, und die Adhäsion zwischen den zwei Schichten kann sich verschlechtern.

50 Die Siliconharze, die zur Modifizierung der Grundharze verwendet werden, sind im allgemeinen Organopolysiloxanharze, die mindestens zwei reaktive Gruppen, wie Hydroxyl- und Alkoxygruppen, im Molekül enthalten und bevorzugt ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 2000 aufweisen. Beispiele sind Z-6018 (Molekulargewicht: 1600, hergestellt von Dow Corning Corporation), Z-6188 (Molekulargewicht: 650, hergestellt von Dow Corning Corporation), Sylkyd 50 und DC-3037 (hergestellt von Dow Corning Corporation), KR-216, KR-218 und KSP-1 (hergestellt von Shinetsu Silicone Co., Ltd.), TSR-160 und TSR-165 (hergestellt von Toshiba Corporation) und SH5050, SH6018 und SH6188 (hergestellt von Toray Silicone Co., Ltd.).

55 Die siliconmodifizierten Harze können durch Cokondensation der obigen Siliconharze und der Grundharze, die eine Hydroxylgruppe und/oder eine Carboxylgruppe aufweisen, wie von Acrylharzen oder Polyesterharzen, nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Das Harz (B) sollte eine Oberflächenspannung von 25 bis 45 dyn/cm, bevorzugt 28 bis 40 dyn/cm, aufweisen. Wenn seine Oberflächenspannung unter 25 dyn/cm liegt, verringert sich die Entlaminierungsfestigkeit zwischen dem entstehenden aufgetragenen Film und dem Deckanstrich, und die Harze (A) und (B) trennen sich vollständig

in zwei Schichten, und die Adhäsion zwischen den beiden Schichten verschlechtert sich. Wenn andererseits die Oberflächenspannung des Harzes (B) 45 dyn/cm überschreitet, ist die Verträglichkeit des Harzes (B) mit dem Harz (A) extrem gut, so daß es schwierig sein wird, einen mehrschichtigen Film mit dem gewünschten Konzentrationsgradienten zu bilden. Der aufgetragene Film besitzt außerdem eine schlechte Wetterbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit.

Bei der Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein mehrschichtiger aufgetragener Film mit einem Konzentrationsgradienten aus dem kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel gebildet, wenn die Harze (A) und (B) die oben angegebenen Oberflächenspannungen aufweisen und wenn die Oberflächenspannung des Harzes (A) größer ist als die des Harzes (B). Es ist bevorzugt, die Harze (A) und (B) so auszuwählen, daß der Unterschied in der Oberflächenspannung zwischen den beiden Harzen mindestens 5 dyn/cm, bevorzugt 10 bis 20 dyn/cm, beträgt, da dann ein mehrschichtiger Film leicht und schnell gebildet werden kann.

Damit die Bildung des mehrschichtigen Films erleichtert wird, werden die Harze (A) und (B) so ausgewählt, daß sie miteinander unverträglich oder schwer verträglich sind. Daß die Harze (A) und (B) miteinander "unverträglich" oder "schwer verträglich" sind, bedeutet, daß ein aufgetragener Film, der gemäß dem folgenden Verfahren erhalten wird, eine Lichtdurchlässigkeit, bestimmt auf folgende Weise, von 0 bis etwa 70% aufweist. Genauer werden die Harze (A) und (B) in gleichen Gewichtsteilen vermischt und dann in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wird einheitlich in der Luft auf eine Teflon-Platte bis zu einer Filmdicke von etwa 70 µm gesprüht. Der aufgetragene Film wird dann bei einer bestimmten Temperatur zwischen 160 und 220°C während einer bestimmten Zeit zwischen 15 und 60 Minuten gebacken und kann dann abkühlen. Die Lichtdurchlässigkeit des abgetrennten Films gegenüber ultraviolettem Licht (Wellenlänge etwa 300 Milli-µm) und Licht im sichtbaren Bereich (Wellenlänge etwa 500 Milli-µm) wird gemessen. Wenn die Harze (A) und (B) "unverträglich" oder "schwer verträglich" miteinander sind, beträgt die Lichtdurchlässigkeit 0 bis etwa 70%.

Das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittel, welches bei der Stufe (i) gebildet wird, kann durch Dispersion und/oder Auflösen der Harze (A) und (B) in Wasser nach einem an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann es hergestellt werden, indem man (1) die Harze (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel löst und die Lösung mit Wasser und einer Säure vermischt (einer wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säure, wie Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure), wobei die Harze neutralisiert werden und man ein wäßriges Bad erhält, oder indem man (2) das Harz (A) in einem wäßrigen Medium zur Neutralisation des Harzes und unter Bildung eines wäßrigen Bades dispergiert und eine Lösung des Harzes (B) in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel in dem wäßrigen Bad unter Verwendung einer Homogenisierungsvorrichtung oder einer ähnlichen Vorrichtung zwangsweise dispergiert. Gemäß irgendeinem der Verfahren (1) und (2) werden die Teilchen aus Harz (B) mit dem neutralisierten Produkt des Harzes (A) bedeckt und in Wasser sehr stabil dispergiert, und die entstehenden Zusammensetzungen bzw. Lacke zeigen eine ausgezeichnete Lagerungsstabilität während einer langen Zeit.

Bei der Herstellung des kationischen elektrisch abscheidbaren Anstrichmittels, welches bei der Stufe (i) verwendet werden kann, kann jedes der Harze (A) und (B) aus zwei oder mehreren Harzen bestehen. Das Verhältnis von Harz (A) zu Harz (B) beträgt von 60 : 40 bis 98 : 2, bevorzugt von 70 : 30 bis 95 : 5.

Wenn das Verhältnis außerhalb des angegebenen Bereichs liegt, kann ein mehrschichtiger Film mit einem zufriedenstellenden Konzentrationsgradienten nicht erhalten werden, und der entstehende Film besitzt eine schlechte Wetterbeständigkeit oder Korrosionsbeständigkeit.

Wie gefordert, kann das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittel ein gefärbtes Pigment, ein Korrosionsschutzpigment, ein Extenderpigment und Zusatzstoffe, die normalerweise auf dem Gebiet von Anstrichmitteln bzw. Lacken verwendet werden, zusätzlich zu den Harzen (A) und (B) enthalten.

Wenn als Harz (A) ein kationisch elektrisch abscheidbares Epoxyharz verwendet wird, das mit einem Härtungsmittel härtbar ist, kann die obige Zusammensetzung bzw. der obige Lack eine vorbestimmte Menge eines maskierten Produktes einer Polyisocyanatverbindung, wie Isophorondiisocyanat oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als Härtungsmittel enthalten.

Bekannte Verfahren und Vorrichtungen, wie sie in der Vergangenheit für die kathodische elektrische Abscheidungsbeschichtung verwendet wurden, können verwendet werden, um das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittel auf das Substrat bei der Stufe (i) aufzutragen. Bevorzugt wird das Substrat als Kathode verwendet, und eine rostfreie Stahlplatte oder eine Kohlenstoffplatte wird als Anode verwendet. Die Beschichtungsbedingungen bei der elektrischen Abscheidung sind nicht besonders beschränkt. Im allgemeinen ist es bevorzugt, die folgenden Bedingungen zu verwenden und zu rühren.

Badtemperatur: 20 bis 30°C
 Spannung: 100 bis 400 V (bevorzugt 200 bis 300 V)
 Stromdichte: 0,01 bis 3 A/dm²
 Stromdurchgangszeit: 1 bis 5 Minuten
 Verhältnis der Elektrodenfläche (A/C): 2/1 bis 1/2
 Entfernung zwischen den Elektroden: 10 bis 100 cm

Der aufgetragene Film, welcher auf dem Substrat vorzugsweise als Kathode abgeschieden wird, besitzt bevorzugt eine Dicke von 10 bis 50 µm, besonders bevorzugt 20 bis 40 µm, bezogen auf den gehärteten aufgetragenen Film. Der aufgetragene Film wird gewaschen und dann bei etwa 150 bis etwa 230°C während 10 bis 30 Minuten gebacken, wobei er härten kann. Infolge der Härtungsbehandlung bildet sich eine mehrschichtige Struktur, bei der das Epoxyharz [Harz (A)] bevorzugt in dem Teil der Struktur verteilt ist, die mit dem Metallsubstrat in Kontakt ist, und wobei das filmbildende Harz [Harz (B)] bevorzugt in dem Oberflächenteil der

Struktur verteilt ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß in geschmolzenem Zustand in der Hitze eine Trennung der beiden Harze voneinander, bedingt durch den Unterschied in der Oberflächenspannung, stattfindet.

- Die Tatsache, daß der entstehende elektrisch abgeschiedene Film eine mehrschichtige Struktur aufweist, kann bestätigt werden, indem man den Film in drei Schichten, eine oberste Schicht, eine Mittelschicht und eine unterste Schicht, in Richtung auf das Metallsubstrat (Dickerichtung) teilt und das Verteilungsverhältnis (Gehalt in Gewichtsprozent) des Harzes (B) in jeder der geteilten Schichten bestimmt. In der elektrisch abgeschiedenen Grundierungsschicht, die aus dem obigen kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittel gebildet wird, beträgt das Verteilungsverhältnis des Harzes (B) in der obersten Schicht im allgemeinen mindestens 50%, bevorzugt 70 bis 95%, und das Verteilungsverhältnis des Harzes (B) in der untersten Schicht liegt nicht über 10%, bevorzugt nicht über 5%.

(ii) Gefärbtes Anstrichmittel bzw. gefärbter Lack

- Das aufgetragene Anstrichmittel, das als erster Decküberzug auf den kationisch elektrisch abgeschiedenen Film, der bei der Stufe (i) bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildet wird, aufgetragen wird, ist ein wärmehärtendes Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels (bevorzugt auf Wassergrundlage), welches ein Grundharz, ein Härtungsmittel, einen Farbstoff und Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel als Hauptbestandteile enthält.

- Das Grundharz ist die Hauptkomponente des aufgetragenen Films aus dem gefärbten Anstrichmittel und bevorzugt ein Anstrichmittelharz mit guter Wetterbeständigkeit, welches in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel löslich oder dispergierbar ist. Beispiele sind Acrylharze, Polyesterharze, Epoxyharze und Urethanharze.

- Wenn diese Grundharze als Anstrichmittel auf Wassergrundlage verwendet werden, werden sie im allgemeinen in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Zustand überführt. Im Prinzip erfolgt dies durch Einführung oder Zugabe einer Menge, die ausreicht, die Harze wasserlöslich oder wasserdispergierbar zu machen, einer hydrophilen Gruppe, wie einer Carboxylgruppe ($-\text{COOH}$), einer Hydroxylgruppe ($-\text{OH}$), einer Methylolgruppe ($-\text{CH}_2\text{OH}$), einer Aminogruppe ($-\text{NH}_2$), einer Sulfongruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder einer Polyoxyethylenbindung

- $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$.

- Im allgemeinen wird eine Carboxylgruppe eingebaut, und die Harze werden wasserlöslich oder wasserdispergierbar gemacht, indem man die Harze unter Bildung von Alkalisalzen neutralisiert. Die Menge an Carboxylgruppe, die erforderlich ist, um die Harze in wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Zustand zu überführen, hängt von dem Harzskelett, dem Gehalt der anderen hydrophilen Gruppen, der Art des Neutralisationsmittels und dem Neutralisationsäquivalent ab. Im allgemeinen entspricht sie einer Säurezahl von mindestens 10, bevorzugt 30 bis 200. Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Harz kann im allgemeinen wasserlöslich oder wasserdispergierbar gemacht werden, indem man mit alkalischen Substanzen, wie Natriumhydroxid, und verschiedenen Aminen neutralisiert.

- Beispiele der obigen Acrylharze sind solche mit einer Säurezahl von 10 bis 100 und einem Hydroxylwert von etwa 20 bis 200, welche durch Copolymerisation von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, (Meth)acrylsäureestern mit funktionellen Gruppen, wie einer Hydroxyl-, Amid- oder Methylolgruppe, und anderen (Meth)acrylsäureestern und Styrol erhalten werden können.

- Die Polyesterharze können durch Kondensation mehrbasischer Säuren, mehrwertiger Alkohole und modifizierter Öle in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

- Die Epoxyharze können beispielsweise Epoxyesterharze sein, die man beispielsweise durch Synthese eines Epoxyesters durch Umsetzung der Epoxygruppen mit einer ungesättigten Fettsäure und Durchführung einer Additionsreaktion zwischen den ungesättigten Gruppen des Epoxyesters und einer α,β -ungesättigten Säure erhält oder die man erhält, indem man die Hydroxylgruppe eines Epoxyesters und einer mehrbasischen Säure, wie Phthalsäure oder Trimellithsäure, einer Veresterung unterwirft.

- Die Urethanharze können beispielsweise ein Harz sein, welches man durch Umsetzung des zuvor erwähnten Acrylharzes, Polyesterharzes oder Epoxyharzes mit einer Diisocyanatverbindung erhält, wobei das Molekulargewicht erhöht wird. Sie werden vorwiegend als wasserdispergierbare Harze erhalten.

- Die obigen Harze können durch Emulsionspolymerisation der obigen Monomerkomponenten in Anwesenheit eines oberflächenaktiven Mittels oder als wasserlösliches Harz oder durch Dispersion der obigen Harze in Wasser in Anwesenheit eines Emulgiermittels etc. dispergierbar gemacht werden. Zu diesem Zeitpunkt muß das Grundharz gegebenenfalls nicht die obige hydrophile Gruppe enthalten, oder es kann sie in einer Menge enthalten, die geringer ist als die des obigen wasserlöslichen Harzes.

- Besonders bevorzugt als wäßrige Dispersion eines Acrylharzes ist eine wäßrige Dispersion mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1,0 μm , die durch Polymerisation eines Acrylmonomeren und gegebenenfalls eines anderen copolymerisierbaren Monomeren in Anwesenheit eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, wie Polyoxyethylenonphenylether, einem anionischen oberflächenaktiven Mittel, wie dem Schwefelsäureestersalz eines Polyoxyethylenalkylallylesters, und einem Dispersionsstabilisator für wasserlösliche Harze, wie Acrylharze mit einer Säurezahl von etwa 20 bis 150 und einem Zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von 5000 bis 30 000, erhalten wird.

- Beispiele für Acrylmonomere, die polymerisiert werden können, umfassen α,β -ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, beispielsweise Monocarbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure, Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumar-

säure und Itaconsäure, und Halbester der Maleinsäure und Fumarsäure: (Meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat und 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; hydroxyhaltige (Meth)acrylsäureester, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat und Hydroxypropyl(meth)acrylat; und polymerisierbare ungesättigte Monomere, wie N-Propoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid und Glycidyl(meth)acrylat, Styrol und Vinylacetat.

Gegebenenfalls kann ein polyfunktionelles Monomeres, wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandi(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Trimethylolpropantri(meth)acrylat, in einer geringen Menge zusammen mit dem polymerisierbaren ungesättigten Monomeren verwendet werden.

Bevorzugt wird die Dispersion aus Acrylharz gemäß einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhalten. Eine Emulsion, die gemäß einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhalten wird, gemäß dem ein Monomeres, welches frei von α,β -ethylenisch ungesättigter Säure ist oder welches eine geringe Menge davon enthält, polymerisiert wird und dann ein Monomeres, das eine große Menge an α,β -ethylenisch ungesättigter Säure enthält, copolymerisiert wird, ist wegen des Beschichtungsverfahrens bevorzugt, da es durch Neutralisation mit einem Neutralisationsmittel verdickt werden kann. Beispiele für Neutralisationsmittel sind Ammoniak und wasserlösliche Aminoverbindungen, wie Monoethanolamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Dipropylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Triethanolamin, Butylamin, Dibutylamin, 2-Ethylhexylamin, Ethylendiamin, Propylendiamin, Methyl ethanolamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin und Morpholin. Triethylamin und Dimethylethanolamin, welche tertiäre Amine sind, sind besonders bevorzugt. Emulsionen, die durch Verdickung der obigen Emulsion mit Acrylharzen erhalten werden und die eine hohe Säurezahl oder Verdickungsmittel enthalten, sind ebenfalls für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet.

Es ist vom Standpunkt der mechanischen Stabilität und der Lagerungsstabilität bevorzugt, daß die dispergierten Acrylharzteilechen in der wäßrigen Dispersion vernetzt sind. Gegebenenfalls können wasserdispergierbare Polyesterharze und Polyurethanharze, die nach an sich bekannten Verfahren hergestellt wurden, zusammen mit dieser wäßrigen Dispersion verwendet werden.

Andererseits kann das Anstrichmittel auf organischer Lösungsmittel-Grundlage, das bei der Stufe (ii) verwendet wird, hergestellt werden, indem man das zuvor erwähnte Grundharz (es ist nicht erforderlich, hydrophile Gruppen in dieses einzuführen bzw. es ist nicht erforderlich, daß hydrophile Gruppen vorhanden sind), in organischen Lösungsmitteln, die normalerweise für Anstrichmittel verwendet werden, auflöst oder dispergiert. Beispiele für Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Hexan und Heptan; Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Diethylenglykolmonomethyletheracetat und Diethylenglykolmonobutyletheracetat; Ether, wie Hexylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonomethylether und Diethylenglykoldibutylether; Alkohole, wie Butanol, Propanol, Octanol, Cyclohexanol und Diethylenglykol; und Ketone, wie Methylcyclohexanon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Isophoron.

Das Anstrichmittel auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels kann irgendeins des Lösungsmitteltyps, des Typs mit hohem Feststoffgehalt und des Typs einer nichtwäßrigen Dispersion sein.

Härtungsmittel, die das Grundharz durch Erwärmen dreidimensional vernetzen, können in das gefärbte Anstrichmittel eingearbeitet werden. Bevorzugte Beispiele sind Aminoharze, die durch Kondensation oder Cokondensation von Melamin, Benzoguanamin oder Harnstoff mit Formaldehyd und gegebenenfalls weitere Veretherung des Produktes mit einem niedrigen einwertigen Alkohol erhalten werden.

Polyisocyanatverbindungen (wie Toylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat) und maskierte Polyisocyanatverbindungen (beispielsweise Verbindungen, die durch Maskierung der Isocyanatgruppen dieser Polyisocyanate mit Epsilon-Caprolacton, Alkoholen oder Phenolen erhalten werden) können ebenfalls zweckdienlich als Härtungsmittel verwendet werden.

Das Verhältnis zwischen dem Grundharz und dem Härtungsmittel kann entsprechend dem Zweck ausgewählt werden. Beispielsweise können 50 bis 90%, insbesondere 70 bis 85%, des Grundharzes und 40 bis 10%, insbesondere 30 bis 15%, des Härtungsmittels geeigneterweise auf der Grundlage des Gesamtgewichtes der beiden Bestandteile verwendet werden.

(a) Metallpigmente, (b) gefärbte Pigmente und (c) Farbstoffe können beispielsweise in das gefärbte Anstrichmittel, welches bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, als Farbstoffe eingearbeitet werden. Die beiden ersten sind bevorzugt. Diese Pigmente werden nun näher erläutert.

(a) Metallpigmente

Die Metallpigmente können beispielsweise Metallflocken, wie Aluminiumflocken, Kupferbronzeflocken, Flokken aus rostfreiem Stahl und Messingflocken sein.

Plättchenartige Kristalle aus Phthalocyanin mit einem langen Durchmesser von 5 bis 50 μm , bevorzugt 10 bis 30 μm , und einem kurzen Durchmesser von 1 bis 30 μm , bevorzugt 10 bis 20 μm , können ebenfalls als Metallpigment verwendet werden. Beispiele für Phthalocyanine sind Kupferphthalocyanin, Kobaltphthalocyanin, Zinnphthalocyanin und Phthalocyanine, welche andere Metallatome als Koordinationsmetalle enthalten. 1 bis 16 Halogenatome, wie Chlor- oder Bromatome, können an dem Benzolring, welcher die Phthalocyanine bildet, vorhanden sein. Spezifische Beispiele solcher plättchenartigen Kristalle von Phthalocyanin schließen Flake Pigment FA7305 (BASF, Bundesrepublik Deutschland) ein.

Die plättchenartigen Kristalle aus Phthalocyanin sind semi-transparent, und wenn Licht auf die individuellen Kristallkörner fällt, ist das reflektierte Licht bronzefarben, und das transmittierte Licht ist blau. Ein aufgetragener Film, der aus einem Anstrichmittel, welches plättchenartige Phthalocyaninkristalle enthält, hergestellt wird, besitzt auf der vorderen Oberfläche eine Bronzefarbe und eine bläuliche Farbe an der Schattierung.

Zweckdienlich werden die plättchenartigen Kristalle zusammen mit mindestens einem Material ausgewählt

unter gefärbten Pigmenten und Glimmer, mit einer Größe von nicht über 1 µm verwendet.

Pigmente mit achromatischen Farben und Pigmente mit chromatischen Farben sind Beispiele für gefärbte Pigmente mit nicht mehr als 1 µm. Spezifische Beispiele achromatischer Pigmente sind Titandioxid und Ruß (Carbon Black). Die chromatischen Pigmente können irgendwelche jener chromatischen Pigmente sein, die, wenn sie in einem Verhältnis von 1 : 1 mit Titandioxid vermischt werden, Farben ergeben, die Farbtöne Y, YG, G, BG, B, PB, P oder RP an dem Munsell-Farbsystem zeigen. Solche mit einer so hohen Transparenz wie möglich sind bevorzugt. Durch Zugabe der obigen Pigmente mit einer Größe von nicht mehr als 1 µm zu dem gefärbten Anstrichmittel kann der folgende Effekt erhalten werden. Wenn beispielsweise eine Beschichtungsmasse, die die oben beschriebenen plättchenartigen Phthalocyaninkristalle als Farbkomponente enthält, verwendet wird, kann ein aufgetragener Film, der eine Bronzefarbe an der Vorderseite und eine bläuliche Farbe an der Schattierung annimmt, erhalten werden. Durch positives Ausnutzen des Blautons der Schattierung und Auswahl der Farbe des Pigments mit einer Größe von nicht mehr als 1 µm kann ein Farbunterschied zwischen der Vorderseite und der Schattierung weiter ausgebildet werden. In anderen Worten kann eine komplementäre Farbbeziehung erreicht werden, wenn die Vorderseite eine Bronzefarbe und die Schattierung eine grüne Farbe annehmen.

Der Glimmer kann irgendeiner der bekannten sein. Beispiele sind transparenter Perlenglimmer (schuppenförmiger Glimmer), gefärbter Glimmer (schuppenförmiger Glimmer, der mit Eisenoxid beschichtet ist) und Interferenzglimmer (schuppenförmiger Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet ist). Die Einarbeitung des Glimmers ergibt die folgende Wirkung. Ein Anstrichmittel, welches die zuvor erwähnten plättchenartigen Phthalocyaninkristalle als Farbstoff enthält, kann nur einen aufgetragenen Film mit einer Helligkeit von 2 zu 3 ergeben, selbst wenn es kein gefärbtes Pigment enthält. Die Helligkeit des aufgetragenen Films kann durch gleichzeitige Einarbeitung eines Pigments von hoher Helligkeit, wie Titandioxid und Azogelb, verbessert werden, aber das Glitzern der plättchenförmigen Phthalocyaninkristalle verringert sich bei hoher Helligkeit der Umgebung, und die gewünschte Wirkung der Phthalocyaninkristalle wird nur schwierig erreicht. Wenn der obige Glimmer zusammen mit den Phthalocyaninkristallen eingearbeitet wird, kann nur die Helligkeit des aufgetragenen Films mit Vorteil erhöht werden, ohne daß die gewünschte Wirkung verschlechtert wird. Durch Kombination von verschiedenen gefärbten Glimmern mit unterschiedlichen Farbtönen kann ein aufgetragener Film mit speziellen Farbvariationen gebildet werden.

Es ist weiterhin möglich, schuppenförmige Graphitteilchen als Metallpigment zu verwenden. Die schuppenförmigen Graphitteilchen sind ein Brillantpigment mit einer speziellen schwarzen Brillanz und besitzen bevorzugt einen langen Durchmesser von 5 bis 50 µm und einen kurzen Durchmesser von 1 bis 30 µm. Ein spezifisches Beispiel ist GRAPHITAN 6154 (Warenzeichen für ein Produkt von Ciba-Geigy).

Zur Einstellung der Helligkeit oder Farbe können die schuppenförmigen Graphitteilchen gegebenenfalls mit dem obigen Metallpigment oder den gefärbten Pigmenten oder mit Extenderpigmenten, wie im folgenden beschrieben, verwendet werden.

Insbesondere erhält man, wenn Graphitteilchen zusammen mit transparentem Perlenglimmer, der durch Beschichten von Glimmerpulver mit Titandioxid und/oder Eisenoxid erhalten wird, und Perlenglimmer, wie gefärbtem Glimmer und Interferenzglimmer (insbesondere solchen mit einem langen Durchmesser von 5 bis 60 µm und einer Dicke von 0,25 bis 1 µm), verwendet wird, einen beschichteten Film mit einem einzigartigen perlenartigen metallischen Glanz. Spezifisch ergibt das Licht, welches auf den aufgetragenen Film von außen fällt, einen perlenartigen Glanz an den perlenartigen Glimmerpigmenten, und andererseits ergibt das schuppenförmige Graphitpigment einen einzigartigen Metallganz. Durch Interferenz der beiden Lichtarten ergeben der perlenartige Glanz der Perlenglimmerpigmente einen unterschiedlich gefärbten Glanz. Der aufgetragene Film kann so gestaltet werden, daß man einen perlartigen Metallganz mit einem Tiefegefühl und Unterschieden erhält, wobei der Überzug ein angenehmes ästhetisches Aussehen besitzt.

(b) Gefärbte Pigmente

Beispiele für gefärbte Pigmente, welche in die Anstrichmittel auf Wassergrundlage oder auf der Grundlage organischer Lösungsmittel eingearbeitet werden können, sind anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Bleichromat, Chromtitangelb, Kobaltblau und Ruß, und organische Pigmente, wie Phthalocyaninblau, Phthalocyaningrün, Carbazolviolett, Anthrapyrimidingelb, Azoorange, Flavanthrongelb, Isoindolingelb, Azogelb, Indanthronblau, Dibromanthronrot, Perylenrot, Azorot, Anthrachinonrot, Chinacridonrot und Chinacridonviolett. Extenderpigmente, wie Talk, Baryt, Siliciumdioxid und Kaolin, können ebenfalls eingearbeitet werden. Diese Pigmente besitzen bevorzugt einen Teilchendurchmesser nicht über 1 µm.

(c) Farbstoffe

Farbstoffe, die in das erfindungsgemäße gefärbte Anstrichmittel eingearbeitet werden können, besitzen ausgezeichnete Lichtechtheit und ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser und in einem organischen Lösungsmittel. Spezifische Beispiele sind Azofarbstoffe, wie Monoazofarbstoffe, Polyazofarbstoffe, Farbstoffe, welche komplexe Metallsalze enthalten, Pyrazolonazofarbstoffe, Stilbenazofarbstoffe und Thiazolazofarbstoffe; Anthrachinonfarbstoffe, wie Anthrachinonderivate und Anthronderivate; Indigofarbstoffe, wie Indigoderivate und Thioindigoderivate; Phthalocyaninfarbstoffe; Carboniumfarbstoffe, wie Diphenylmethanfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Xanthinfarbstoffe und Acridinfarbstoffe; Chinoniminfarbstoffe, wie Azinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe und Thiazinfarbstoffe; Methinfarbstoffe, wie Polymethin-(oder -cyanin)farbstoffe und Azimethinfarbstoffe; Chinolinfarbstoffe; Nitrofarbstoffe; Nitrosfarbstoffe; Naphthochinonfarbstoffe, wie Benzochinon; Naphthalimidfarbstoffe; und Perinonfarbstoffe. Diese Farbstoffe können einzeln oder im Gemisch verwendet werden.

Diese Farbstoffe können ebenfalls zusammen mit mindestens einem der Metallpigmente, gefärbten Pigmente und Extenderpigmente, wie oben beschrieben, verwendet werden.

Die Anteile der obigen Bestandteile in dem gefärbten Anstrichmittel können nach dem Zweck ausgewählt werden. Beispielsweise können das Grundharz und das Härtungsmittel so verwendet werden, daß der Anteil des ersteren 60 bis 90 Gew.-%, insbesondere 70 bis 85 Gew.-%, und der Anteil des letzteren 40 bis 10 Gew.-%, insbesondere 30 bis 15 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der beiden Komponenten.

Der Anteil an Farbstoff kann auf geeignete Weise entsprechend dem gewünschten Metallgefühl und der Farbe des Farbstoffs und seiner Lichtdurchlässigkeit ausgewählt werden. Beispielsweise beträgt eine geeignete Menge an Farbstoff im allgemeinen 1 bis 250 Gew.-Teile, bevorzugt 2 bis 150 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile des Grundharzes und des Härtungsmittels kombiniert. Plättchenartige Phthalocyaninkristalle als Metallpigment können in einer Menge von im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-Teilen, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe eingearbeitet werden. Die Menge des gefärbten Pigments mit einer Größe von nicht über 1 µm, welche in Kombination damit verwendet werden kann, beträgt nicht mehr als 50 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe, obgleich sie in Abhängigkeit von der Art des gefärbten Pigments variieren kann. Wenn beispielsweise das gefärbte Pigment Titandioxid ist, beträgt seine Menge nicht mehr als 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe. Carbon Black bzw. Ruß kann in einer Menge von nicht mehr als 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe verwendet werden. Die Menge des Pigments mit chromatischer Farbe beträgt bevorzugt weniger als etwa 20 Gew.-Teile, insbesondere etwa 1,0 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe. Die geeignete Menge an Glimmer beträgt im allgemeinen weniger als etwa 15 Gew.-Teile, bevorzugt etwa 0,5 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe.

Wenn schuppenförmige Graphitteilchen als Metallpigment verwendet werden, werden sie zweckdienlich in einer Menge von im allgemeinen 1 bis 40 Gew.-Teilen, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe eingearbeitet. Die Graphitteilchen können zusammen mit dem gefärbten Pigment oder Glimmer in den gleichen Mengen, wie oben im Zusammenhang mit den plättchenartigen Phthalocyaninkristallen angegeben, verwendet werden.

Der Farbstoff kann in einer geeigneten Menge, abhängig von der gewünschten Farbe, eingearbeitet werden. Im allgemeinen kann seine Menge 0,5 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile der Harzfeststoffe betragen.

Das gefärbte Anstrichmittel, welches bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann durch Vermischen des Grundharzes, des Härtungsmittels und des Pigments in an sich bekannter Weise zusammen mit entionisiertem Wasser und/oder dem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel etc. und Einstellung der Feststoffkonzentration des Gemisches auf etwa 10 bis 40 Gew.-% und seiner Viskosität auf etwa 800 bis 5000 cps/6 UpM (B-Typ-Viskosimeter) hergestellt werden.

Das gefärbte Anstrichmittel kann durch Sprühbeschichtung oder ein ähnliches Verfahren auf die Oberfläche des gehärteten elektrisch abgeschiedenen Films, der bei der Stufe (i) gebildet wurde, aufgetragen werden, so daß die Dicke des aufgetragenen Films beim Härten etwa 10 bis 50 µm beträgt.

Das Pulver-Anstrichmittel kann direkt auf die Oberfläche des aufgetragenen Films aus dem gefärbten Anstrichmittel aufgetragen werden. Davon kann jedoch ein zusätzliches gefärbtes Anstrichmittel auf den aufgetragenen Film aus gefärbtem Anstrichmittel aufgetragen werden. Das zusätzliche gefärbte Anstrichmittel ist ein wärmehärtendes Anstrichmittel, welches aus dem zuvor erwähnten Grundharz, Härtungsmittel, Farbstoff und Wasser und/oder dem organischen Lösungsmittel als Hauptkomponenten und gegebenenfalls verschiedenen Pigmenten besteht. Dieses zusätzliche Anstrichmittel kann durch Sprühbeschichtung oder ein ähnliches Verfahren bis zu einer gehärteten Filmdicke von beispielsweise etwa 10 bis 50 µm aufgetragen werden.

Weiterhin kann ein Anstrichmittel, welches ein Eisenoxidpigment, das mit Titandioxid beschichtet ist (welches im folgenden als Ti-MIO entsprechend dem angelsächsischen Ausdruck titanium dioxide-coated iron oxide pigment bezeichnet wird), enthält, zusätzlich auf den obigen Überzug aus gefärbtem Pigment als Teil des ersten Deckanstrichs bzw. Decküberzugs aufgetragen werden.

Das Ti-MIO-Anstrichmittel ist bevorzugt ein Anstrichmittel, welches Ti-MIO mit einer longitudinalen Größe (durchschnittlicher Teilchendurchmesser) von 5 bis 30 µm und einer Dicke von 1/10 bis 1/20 der longitudinalen Größe enthält, wobei dies durch Beschichten von Eisenoxidteilchen, die mindestens 80% an α-Eisenoxidkristallteilchen enthalten, mit Titandioxid erhalten worden ist und es im Prinzip frei von den zuvor beschriebenen Farbstoffen ist. Genauer ist dieses Anstrichmittel ein flüssiges Anstrichmittel, welches das obige Ti-MIO, das Grundharz und das Härtungsmittel als Hauptbestandteile enthält und welches auf Wasserbasis oder auf der Basis eines organischen Lösungsmittels vorliegen kann.

Das Grundharz und das Härtungsmittel werden bevorzugt unter jenen ausgewählt, die zuvor im Zusammenhang mit dem gefärbten Anstrichmittel beschrieben worden sind.

Das Ti-MIO besteht aus dem Kern eines plättchenartigen (hexagonal plättchenartigen) glimmerhaltigen Eisenoxids, welches α-Eisenoxid (Fe_2O_3)kristallkörner und eine Beschichtung aus Titandioxid auf seiner Oberfläche enthält. Das plättchenartige glimmerhaltige Eisenoxid, welches den Kern bildet, enthält mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, α- Fe_2O_3 und wenig oder kein SiO_2 und FeO (weniger als 2,0 Gew.-%) und besitzt einen brillant scheinenden Ton.

Das Ti-MIO, welches mit Titandioxid beschichtet ist, ist plättchenartig (hexagonal plättchenartig). Seine longitudinale Größe beträgt 5 bis 15 µm, bevorzugt 10 bis 15 µm, und seine Dicke beträgt 1/10 bis 1/20, bevorzugt 1/10 bis 1/15, der longitudinalen Größe. Die longitudinale Größe des Ti-MIO wird mit einem Teilchengrößen-Meßinstrument auf Lagergrundlage (PARTICLE SIZER 2200, hergestellt von Malvern, England) bestimmt. Die Hauptmenge der longitudinalen Größe des Ti-MIO (beispielsweise mindestens etwa 90 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-%) ist in 30 µm oder darunter verteilt. Die "longitudinale Größe

(durchschnittlicher zentraler Teilchendurchmesser) von 5 bis 15 μm bedeutet, daß das Ti-MIO mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, Teilchen mit einer Größe in diesem Bereich enthält. Die "longitudinale Größe von bevorzugt 10 bis 15 μm " bedeutet, daß das Ti-MIO bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, insbesondere mindestens 32 Gew.-%, Teilchen mit einer Größe innerhalb dieses Bereichs enthält. Es ist wichtig, daß der Gehalt an Teilchen mit einer Größe über 15 μm und unter 30 μm in dem Ti-MIO nicht über 45 Gew.-%, insbesondere nicht über 43 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Ti-MIO, liegt.

Der Titandioxidüberzug der Oberfläche der Eisenoxidteilchen gehört im allgemeinen dem Anatastyp an. Durch die Verwendung von Rutil-Titandioxid wird die Wetterbeständigkeit verbessert.

Der Anteil an der Titandioxidschicht in dem Ti-MIO beträgt bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Ti-MIO.

Das Ti-MIO kann durch Wärmebehandlung der Eisenoxidteilchen in einer Lösung eines Metalloxids oder -hydroxids, wie Titanisulfat ($\text{TiOSO}_4 \cdot 5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Titanetetrachlorid und Zirkonsulfat [$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$], Waschen des behandelten Produktes mit Wasser und dann Trocknen erhalten werden. Die Wetterbeständigkeit und der Glanz des Produktes können durch Calcinierung des Produktes bei etwa 600°C, damit es kristallisiert, verbessert werden. Seine Farbe kann durch Wärmebehandlung des Produktes mit beispielsweise Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ verändert werden. Die Farbe des so erhaltenen Ti-MIO kann auf die gewünschte unter Verwendung des zuvor beschriebenen Behandlungsmittels und Behandlungsverfahrens eingestellt werden. Beispielsweise kann es blau, gräulich blau, gelb, purpur, rötlich purpur, rötlich braun, grünlich braun und gold getönt werden, und seine Oberfläche besitzt eine ausgezeichnete Helligkeit bzw. einen ausgezeichneten Glanz.

Die Menge an eingearbeitetem Ti-MIO beträgt bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, pro 100 Gew.-% Teile der Trägerkomponente (den gesamten Feststoffen des Grundharzes und des Härtungsmittels).

Hinsichtlich des Dispergierungsverfahrens von Ti-MIO in der Trägerkomponente gibt es keine besondere Beschränkung. Bevorzugt wird eine starke Dispersion vermieden, so daß die aufgetragene Titandioxidschicht nicht zerstört wird. Dies kann leicht mittels einer üblichen Dispersions-Rührvorrichtung erfolgen.

Gegebenenfalls können übliche Metallpigmente, gefärbte Pigmente, Extenderpigmente und Farbzusatzstoffe in das Ti-MIO enthaltende Anstrichmittel, das aus Ti-MIO und der Trägerkomponente als Hauptkomponenten besteht, in Mengen, die die ausgezeichneten ästhetischen Eigenschaften von Ti-MIO nicht verschlechtern, eingearbeitet werden.

Das Ti-MIO enthaltende Anstrichmittel kann durch Sprühbeschichtung oder ähnliche Verfahren bis zu einer gehärteten Filmdicke von beispielsweise etwa 5 bis 40 μm aufgetragen werden.

Wenn das Ti-MIO enthaltende Anstrichmittel überzogen wird, ist das gefärbte Anstrichmittel als Unterbeschichtung dafür bevorzugt ein flüssiges Anstrichmittel, welches einen aufgetragenen Film ergibt, der eine durchschnittliche Lichtdurchlässigkeit für Licht mit Wellenlängen von 400 bis 700 nm von nicht mehr als 5% zeigt, wenn seine gehärtete Filmdicke 30 μm beträgt.

Die "Lichtdurchlässigkeit", wie sie in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, wird bei einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm mit einem selbstaufzeichnenden Spektrophotometer (Modell EPS-3T, hergestellt von Hitachi Limited) an einer Probe bestimmt, welche durch Beschichten einer Glasplatte mit dem gefärbten Anstrichmittel, Härten des aufgetragenen Films, Abschälen des aufgetragenen Films, während die beschichtete Glasplatte in heißes Wasser bei 50 bis 70°C getaucht wird, und Trocknen des abgeschälten Films erhalten wird. Wenn die gemessenen Werte bei den Wellenlängen (400 bis 700 nm), bei denen die Messung erfolgt, differieren, wird der maximale gemessene Wert aufgezeichnet.

Bevorzugt besitzt der beschichtete Film aus dem gefärbten Anstrichmittel eine Helligkeit nicht über 6, bezogen auf den Munsell-Wert (V), da bei dieser Helligkeit das Ti-MIO in dem Ti-MIO enthaltenden Anstrichmittel seine volle Leuchtkraft entfalten kann.

(iii) Pulver-Anstrichmittel bzw. Pulverlack

Das Pulver-Anstrichmittel, das auf den gefärbten Film des gefärbten Anstrichmittels aufgetragen wird, kann irgendein bekanntes wärmehärtendes Pulver-Anstrichmittel sein, welches einen transparenten aufgetragenen Film bildet, der das Anschauen des gefärbten aufgetragenen Films darunter erlaubt. Es kann ein Farbstoff in einer Menge enthalten, die die Transparenz des entstehenden Films nicht wesentlich verschlechtert. Er besteht aus einem Grundharz und einem Härtungsmittel als Hauptkomponenten und ist im wesentlichen von irgendeinem Farbstoff frei.

Das Grundharz ist eine Hauptkomponente für die Bildung des beschichteten Films aus dem Pulverharz. Beispiele sind Acrylharze, Polyesterharze, Fluorharze, Urethanharze und ihre modifizierten Produkte (beispielsweise Pfropf-Copolymere) mit mindestens einer vernetzbaren funktionellen Gruppe, ausgewählt beispielsweise unter Hydroxyl-, Carboxyl- und Glycidylgruppen. Bevorzugt besitzt das Grundharz eine Glasübergangstemperatur von im allgemeinen mindestens 50°C, insbesondere 60 bis 120°C, und es kann irgendeine gewünschte Zusammensetzung und irgendein Molekulargewicht, ausgewählt entsprechend dem Zweck, aufweisen.

Das Härtungsmittel ist eine Komponente für die dreidimensionale Vernetzung des Grundharzes durch Erhitzen und kann beispielsweise ausgewählt werden unter Alkoxyethylolmelaminen, maskierten Polyisocyanatverbindungen, Epoxyverbindungen, Isocyanuratverbindungen und aliphatischen dibasischen Säuren.

Das Verhältnis zwischen Grundharz und Härtungsmittel wird besonders bevorzugt so ausgewählt, daß das Molverhältnis der funktionellen Gruppe des Grundharzes und der funktionellen Gruppe des Härtungsmittels nahe bei 1 : 1 liegt.

Das Pulver-Anstrichmittel kann weitere Anstrichmittelzusatzstoffe, wie Fließregulierungsmittel, ein ultraviolettes Absorptionsmittel und einen Lichtstabilisator, enthalten.

Soil aus dem Pulverharz ein gefärbter aufgetragener Film gebildet werden, ist es erforderlich, damit die Transparenz des aufgetragenen Films sichergestellt ist, einen Farbstoff auf solche Weise einzuarbeiten, daß die durchschnittliche Lichtdurchlässigkeit von sichtbarem Licht von 400 bis 700 nm bei einer gehärteten Filmdicke von 60 µm 30 bis 90%, bevorzugt 50 bis 75%, beträgt.

Die Verwendung eines gefärbten Pulver-Anstrichmittels ergibt ein fertiges Aussehen mit hoher Deckkraft, ausgezeichneter Glätte, ausgezeichnetem Glanz, ausgezeichneter Genauigkeit des Bildglanzes, Transparenz, hohem Chroma und ästhetischen Eigenschaften, wie man sie in der Vergangenheit nicht erhalten hat.

Der Farbstoff, der für diesen Zweck verwendet wird, kann irgendeiner der zuvor im Zusammenhang mit dem gefärbten Anstrichmittel erläuterten Farbstoffe sein. Bevorzugt besitzt er eine Farbe, die identisch ist oder ähnlich wie die des gefärbten Anstrichmittels des ersten Decküberzugs. Dies ist jedoch keine Beschränkung, und ein Metallpigment kann ebenfalls in Kombination verwendet werden.

Die Menge an Farbstoff, die eingearbeitet wird, kann entsprechend dem Zweck ausgewählt werden. Geeigneterweise beträgt sie 0,3 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 35 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teile (Feststoffe) des Grundharzes und des Härtungsmittels gemeinsam.

Wenn das gefärbte Pulver-Anstrichmittel verwendet wird, ist das gefärbte Anstrichmittel des ersten Decküberzugs bevorzugt eines, welches einen transparenten beschichteten Film mit einer durchschnittlichen Lichtdurchlässigkeit für sichtbares Licht mit einer Wellenlänge von 400 bis 700 nm bei einer Filmdicke von 20 µm von nicht mehr als 5%, bevorzugt von nicht mehr als 3%, ergibt.

Das erhaltene Pulver-Anstrichmittel wird normalerweise durch Schmelzverketten der zuvor erwähnten Komponenten, Kühlen des Gemisches und dann Pulverisierung erhalten. Diese Stufen und der Teilchendurchmesser des Pulver-Anstrichmittels können gleich sein wie bei dem bekannten Pulver-Anstrichmittel.

Das Pulver-Anstrichmittel wird auf die Oberfläche des nichtgehärteten aufgetragenen Films aus dem zuvor erwähnten gefärbten Anstrichmittel nach dem Lufttrocknen bei Raumtemperatur oder unter 100°C, wobei die Hauptmenge oder das gesamte Wasser oder organische Lösungsmittel, das darin enthalten ist, entfernt wird, ohne Wärmehärtung aufgetragen. Alternativ kann das Pulver-Anstrichmittel, nachdem der aufgetragene Film auf dem gefärbten Anstrichmittel durch Erhitzen beispielsweise bei 120 bis 200°C gehärtet worden ist, aufgetragen werden. Hinsichtlich des Beschichtungsverfahrens des Pulver-Anstrichmittels gibt es keine besondere Beschränkung, und irgendwelche bekannten Pulver-Beschichtungsverfahren, wie ein elektrostatisches Sprühbeschichtungs- oder Fluideintauchverfahren, können verwendet werden.

Hinsichtlich der Dicke des aufgetragenen Films aus dem Pulver-Anstrichmittel gibt es keine besondere Beschränkung. Im allgemeinen beträgt eine geeignete Dicke beispielsweise 40 bis 200 µm. Zur Verbesserung der Glätte, Genauigkeit des Bildglanzes, des Glanzes und der Völligkeit des fertigen aufgetragenen Films ist es bevorzugt, daß es dick, im allgemeinen in einer Dicke von 40 bis 200 µm, bevorzugt 60 bis 120 µm, aufgetragen wird.

Der aufgetragene Film wird durch Erhitzen auf eine Härtungstemperatur von beispielsweise 120 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 170°C, getrocknet.

Das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren ist hinsichtlich der durchgeführten Stufen vereinfacht, es ergibt ein sehr gutes Oberflächenfinish, und es ist vorteilhaft für eine Ersparnis der Ressourcen und für die Kontrolle der Umweltverschmutzung. Es kann vielfach für die Beschichtung von Kraftfahrzeugen, Fahrrädern, elektrischen Geräten etc. verwendet werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile und Prozentangaben sind in diesen Beispielen, sofern nicht anders angegeben, durch das Gewicht ausgedrückt.

I. Herstellung von Proben

Kationisch elektrisch abscheidbares Anstrichmittel, welches bei der Stufe (i) verwendet wird

(A) Kationisch elektrisch abscheidbares Epoxyharz

(1) Epoxyharz des Bisphenol-Typs ("Araldite # 6071", Ciba-Geigy)	930 Teile	50
(2) Epoxyharz des Bisphenol-Typs ("Araldite GY 2600", Ciba-Geigy)	380 Teile	
(3) Polycaprolactondiol ("Placel # 205", Daicel Chemical Industries, Ltd.)	550 Teile	
(4) Dimethylbenzylaminacetat	2,6 Teile	
(5) p-Nonylphenol	79 Teile	
(6) Monoethanolamin, ketiminisiert mit Methylisobutylketon	71 Teile	55
(7) Diethanolamin	105 Teile	
(8) Butylcellosolve	180 Teile	
(9) Cellosolve	525 Teile	

Die obigen Bestandteile (1) bis (6) werden zusammen bei 150°C während 2 Stunden umgesetzt, und dann werden die Bestandteile (7) bis (9) vermischt und bei 80 bis 90°C während 3 Stunden unter Bildung einer Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 75% umgesetzt. Dieses Harz besitzt eine Oberflächenspannung von 53 dyn/cm.

(B) Herstellung eines nichtionischen filmbildenden Harzes

Herstellung von (B-1)

	(1) Butylcellosolve	26 Teile
	(2) 80% Polyester-Monomeres ("FM-3X", hergestellt von Daicel Chemical Industries, Ltd.)	37,5 Teile
	(3) Styrol	40 Teile
5	(4) Hydroxyethylmethacrylat	25 Teile
	(5) n-Butylmethacrylat	5 Teile
	(6) Azobisisobutyronitril (AIBN)	4 Teile
	(7) Butylcellosolve	5 Teile
	(8) Azobisdimethylvaleronitril	0,5 Teile
10	(9) Cellosolve	23 Teile

Der Bestandteil (1) wird auf 130°C erhitzt, und die Bestandteile (2) bis (6) werden tropfenweise bei 130°C im Verlauf von 5 Stunden zugegeben. Das Gemisch wird bei 130°C während 2 Stunden gehalten. Dann werden die Komponenten (7) und (8) tropfenweise im Verlauf von 2 Stunden bei 130°C zugegeben. Das Gemisch wird bei 130°C während 2 Stunden gehalten, und dann wird der Bestandteil (9) zugegeben, und das Gemisch wird abgekühlt. Man erhält eine Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 62%, einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5000 und einer Oberflächenspannung von 40 dyn/cm.

Herstellung von (B-2)

20	(1) Butylcellosolve	26 Teile
	(2) 80% Polyester-Monomeres ("FM-3X", ein Produkt von Daicel Chemical Industries, Ltd.)	87,5 Teile
	(3) Styrol	25 Teile
25	(4) Hydroxyethylacrylat	5 Teile
	(5) AIBN	4 Teile
	(6) Butylcellosolve	5 Teile
	(7) Azobisdimethylvaleronitril	0,5 Teile
	(8) Cellosolve	23 Teile

Der Bestandteil (1) wird auf 130°C erhitzt, und die Bestandteile (2) bis (5) werden tropfenweise bei 130°C im Verlauf von 5 Stunden zugegeben. Das Gemisch wird bei 130°C während 2 Stunden gehalten, und die Bestandteile (6) und (7) werden tropfenweise bei 130°C im Verlauf von 2 Stunden zugegeben. Das Gemisch wird weiter bei 130°C während 2 Stunden gehalten, und dann wird der Bestandteil (8) zugegeben und anschließend wird gekühlt. Man erhält eine Harzlösung mit einem Feststoffgehalt von 62%, einem zählendurchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5000 und einer Oberflächenspannung von 35 dyn/cm.

Herstellung einer Emulsion

40	(1) Harzlösungsmittelgemisch [das Gemisch von (A) und (B) in den Verhältnissen, wie sie in der folgenden Tabelle 1 angegeben werden (als Feststoffe)]	82,6 Teile
	(2) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, maskiert mit Ethylenglykolmono-2-ethylhexylether	5,0 Teile
	(3) Isophorondiisocyanat, maskiert mit Methylethylketonketoxim	12,4 Teile
45	(4) Polypropylenglykol 4000	0,5 Teile
	(5) Bleiacetat	1,0 Teile
	(6) 10%ige Essigsäure	9,3 Teile
	(7) entionisiertes Wasser	185,75 Teile

Die Bestandteile (1) bis (4) werden einheitlich vermischt, und die Bestandteile (5) und (6) werden zugegeben. Sie werden einheitlich vermischt, und der Bestandteil (7) wird zugegeben, und dann wird einheitlich unter Rühren vermischt. Man erhält eine Emulsion mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 32% (120°C, 1 Stunde).

Herstellung einer Pigmentpaste

55	60%iges quaternisiertes Epoxyharz (Dispersionsmedium)	5,73 Teile
	Titandioxid	14,5 Teile
	Kohlenstoff	0,54 Teile
60	Ton (Extenderpigment)	7,0 Teile
	Bleisilicat	2,3 Teile
	Dibutylzinnoxid	2,0 Teile
	entionisiertes Wasser	27,49 Teile

Eine Pigmentpaste mit einem Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 50% (120°C, 1 Stunde) wird aus den obigen Bestandteilen erhalten.

Herstellung eines kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittels

Ein kationisch elektrisch abscheidbares Bad (Feststoffgehalt 20%) wird durch Vermischen von 317,2 Teilen der Emulsion, die man durch Vermischen der Komponenten (A) und (B) oben in dem Mischverhältnis (Feststoffe, ausgedrückt durch das Gewicht der Harze) erhält, 59,56 Teilen Pigmentpaste und 279,64 Teilen entionisiertem Wasser hergestellt.

Tabelle 1

	(i)-1	(i)-2
Komponente (A)	90	85
Komponente (B-1)	10	—
Komponente (B-2)	—	15

Anstrichmittel, welches für den ersten Deckanstrich bei der Stufe (ii) verwendet wird

(ii)-1: Metall-Anstrichmittel auf der Grundlage von Wasser

Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus Acrylharz (W-1)

Entionisiertes Wasser (140 Teile), 2,5 Teile 30%iges Newcol 707SF und 1 Teil des folgenden Monomerengemisches (1) werden in einen Reaktor gegeben und unter Rühren in einem Stickstoffstrom vermischt, und bei 60°C werden 3 Teile 3%iges Ammoniumpersulfat zugegeben. Die Temperatur wird dann auf 80°C erhöht, und die Monomeremulsion, welche aus 79 Teilen des folgenden Monomerengemisches (1), 2,5 Teilen 30%igem Newcol 707SF, 4 Teilen 3%igem Ammoniumpersulfat und 42 Teilen entionisiertem Wasser, besteht, wird in den Reaktor mittels einer Meßpumpe im Verlauf von 4 Stunden gegeben. Nach der Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde gealtert.

Weiterhin werden 20,5 Teile des folgenden Monomerengemisches (2) und 4 Teile einer 3%igen Lösung von Ammoniumpersulfat tropfenweise bei 80°C gleichzeitig Seite an Seite im Verlauf von 1,5 Stunden zugegeben. Nach der Zugabe wird das Gemisch 1 Stunde gealtert und durch ein 200-Mesh-Nylontuch bei 30°C filtriert. Entionisiertes Wasser wird zu dem Filtrat zugegeben, und der pH-Wert des Gemisches wird mit Dimethylaminoethanol auf 7,5 eingestellt, wobei man eine wäßrige Dispersion aus Acrylharz W-1 mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,1 µm, einer Glasübergangstemperatur (T_g) von 46°C und einem Gehalt an nichtflüchtigem Material von 20% erhält.

Monomerengemisch (1)
Methylmethacrylat 55 Teile
Styrol 10 Teile
n-Butylacrylat 9 Teile
2-Hydroxyethylacrylat 5 Teile
Methacrylsäure 1 Teil

Monomerengemisch (2)
Methylmethacrylat 5 Teile
n-Butylacrylat 7 Teile
2-Ethylhexylacrylat 5 Teile
Methacrylsäure 3 Teile
30%iges Newcol 707SF 0,5 Teile

*) 30%iges Newcol 707SF ist ein Warenzeichen für ein oberflächenaktives Mittel, das von Japan Emulsion Co., Ltd., hergestellt wird.

Herstellung einer wäßrigen Lösung aus Acrylharz (W-2)

Butylcellosolve (60 Teile) und 15 Teile Isobutylalkohol werden in einen Reaktor gegeben und bei 115°C in einem Stickstoffstrom erhitzt. Nachdem die Temperatur 115°C erreicht hat, wird ein Gemisch aus 26 Teilen n-Butylacrylat, 47 Teilen Methylmethacrylat, 10 Teilen Styrol, 10 Teilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 6 Teilen Acrylsäure und 1 Teil AIBN im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Nach der Zugabe wird das Gemisch bei 115°C während 30 Minuten gealtert, und ein Gemisch aus 1 Teil AIBN und 115 Teilen Butylcellosolve wird im Verlauf von 1 Stunde zugegeben. Nach dem Altern während 30 Minuten wird das Gemisch durch ein 200-Mesh-Nylontuch bei 50°C filtriert.

Das entstehende Produkt besitzt eine Säurezahl von 48, eine Viskosität von 24 (Gardener-Blasenviskosimeter), einen Gehalt an nichtflüchtigen Stoffen von 55% und eine T_g von 45°C. Das Produkt wird mit Dimethylaminomethanol neutralisiert, und entionisiertes Wasser wird zugegeben, bis man eine 50%ige wäßrige Lösung aus Acrylharz erhält.

Metall-Anstrichmittel auf Wassergrundlage

Wäßrige Dispersion eines Acrylharzes (W-1)	275 Teile
Wäßrige Lösung eines Acrylharzes (W-2)	40 Teile
5 Cymel 350 (methanolmodifiziertes Aminoharz, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemical Co., Ltd.)	25 Teile
Aluminiumpaste AW-500B (hergestellt von Asahi Kasei Metals Ltd.)	20 Teile
Butylcellosolve	20 Teile
Entionisiertes Wasser	253 Teile

10 Die obigen Bestandteile werden vermischt, und Thixol K-130B (ein Verdickungsmittel, hergestellt von Kyoeisha Chemical Co., Ltd.) wird zugegeben, und die Viskosität des Gemisches wird auf 3000 cps mittels eines B-Typ-Viskosimeters (Rotor-Rotationsgeschwindigkeit 6 UpM) eingestellt, wobei man ein Metall-Anstrichmittel auf Wassergrundlage mit einem Gehalt an nichtflüchtigem Material von etwa 19% erhält.

15 (ii)-2: Weißes Anstrichmittel auf Wassergrundlage

Wäßrige Lösung eines Acrylharzes (W-2)	40 Teile
Titandioxid	100 Teile
20 Butylcellosolve	20 Teile

Die obigen Bestandteile werden bis zu einer Teilchengröße von nicht mehr als 5 µm in einer Kugelmühle zermahlen.

25 Wäßrige Dispersion aus Acrylharz (W-1)	275 Teile
Cymel 350	25 Teile
Entionisiertes Wasser	111 Teile

30 Die obigen Bestandteile werden zugegeben, und die Viskosität des Gemisches auf Wassergrundlage wird auf 2500 cps eingestellt, wobei man ein weißes Pigment mit einem Feststoffgehalt von etwa 30% erhält.

(ii)-3 bis 5: Farbstoffenthaltendes Anstrichmittel

35 Entsprechend den in Tabelle 2 angegebenen Rezepturen werden Anstrichmittel für einen ersten Decküberzug in an sich bekannter Weise hergestellt [(ii)-3 und (ii)-4 sind auf der Grundlage organischer Lösungsmittel und (ii)-5 ist auf der Grundlage von Wasser]. In den Lösungsmitteln auf organischer Grundlage wird ein gleiches Gewichtsgemisch aus Toluol und Xylol verwendet.

Tabelle 2

	(ii)-3	(ii)-4	(ii)-5
Grundharz			
45 Almatex 884-2 ¹⁾	70	70	—
Almatex WP640 ²⁾	—	—	80
Härtungsmittel			
Uban 20SE ³⁾	30	30	—
50 Cymel 350	—	—	20
Farbstoff			
Valiosolrot 3304-T ⁴⁾	0.8	—	—
Savinylblau RS ⁵⁾	—	1.5	—
Rot 2W-LIQ ⁶⁾	—	—	0.8
55 Pigment			
Fujirot 7R3309E ⁷⁾	8	—	6

Die Mengen sind Feststoffe (Teile).

60 Bemerkung für Tabelle 2:

¹⁾ Ein Warenzeichen für ein Acrylharz auf organischer Lösungsmittelbasis, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

²⁾ Ein Warenzeichen für ein Acrylharz auf Wassergrundlage, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

65 ³⁾ Ein Warenzeichen für ein mit Butanol modifiziertes Melaminharz, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

⁴⁾ Ein Warenzeichen für einen Farbstoff, hergestellt von Orient Chemical Industry, Ltd.

⁵⁾ Ein Warenzeichen für einen Farbstoff, hergestellt von Sandoz AG.

- 6) Ein Warenzeichen für einen Farbstoff, hergestellt von: Hodogaya Chemical Co., Ltd.
 7) Ein Warenzeichen für ein Pigment, hergestellt von Fuji Pigment Co., Ltd.

(ii)-6: Metall-Anstrichmittel auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels

Ein Monomergemisch aus 15% Styrol, 15% Methylmethacrylat, 40% Butylmethacrylat, 13% 2-Ethylhexylacrylat, 15% Hydroxyethylmethacrylat und 2% Acrylsäure wird in Xylol unter Verwendung von Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator copolymerisiert, wobei man eine Acrylharzlösung mit einer Säurezahl von 80, einer Viskosität von Y (Gardner, 25°C) und einem Erhitzungsrückstand von 50% erhält.
 Ein Metall-Grundüberzug wird entsprechend der folgenden Rezeptur hergestellt.

50%ige Acrylharzlösung, hergestellt wie oben	140 Teile
55%iges Melamin/Formaldehyd-Harz ¹⁾	50 Teile
Aluminiumpaste A ²⁾	20 Teile
Aluminiumpaste B ³⁾	10 Teile
Organisches blaues Pigment ⁴⁾	2 Teile
	222 Teile

- 1) Uban 28SE.
 2) Aluminiumpaste # 4919, Warenzeichen für ein Produkt von Toyo Aluminum K.K.
 3) Aluminiumpaste # 55-519, Warenzeichen für ein Produkt von Toyo Aluminum K.K.
 4) Palomer Blue B 4806, Warenzeichen für ein Pigment, hergestellt von Bayer AG, Westdeutschland.

Die obigen Bestandteile werden vermischt und dispergiert und dann in einer Lösungsmittelmischung aus 35 Teilen Ethylacetat, 35 Teilen Toluol, 10 Teilen Isobutanol und 20 Teilen Swazol # 1000 (ein Warenzeichen für ein Produkt von Cosmo Oil Co., Ltd.) bis zu einer Viskosität von 14 Sekunden (Ford-Becher Nr. 4/30°C) unter Herstellung eines Metall-Anstrichmittels vermischt.

(ii)-7 und 8: Gefärbte Anstrichmittel auf der Grundlage von Wasser

Diese Anstrichmittel werden entsprechend den in Tabelle 3 angegebenen Rezepturen unter Verwendung von (W-1) und (W-2) von (ii)-1 hergestellt.

Tabelle 3

	(ii)-7	(ii)-8
Pigmentpaste (W-2)	40	40
Titanweiß CR93 ¹⁾	150	80
Kohlenstoff MA ²⁾	0,2	0,1
Mapicogelb XLO ³⁾		1,5
Cellosolve	20	20
Bestandteil f. d. Rezeptur d. Anstrichmittels (W-1)	275	275
Cymel 350	25	25
enthionisiertes Wasser	111	111
Durchlässigkeit f. sichtbares Licht (%)	2,5	3,0

Die Komponenten der Pigmentpaste werden auf eine Teilchengröße von nicht mehr als 5 µm in einer Kugelmühle vermahlen, und die Bestandteile für die Anstrichmittelherstellung werden vermischt. Weiterhin wird Thixol K-130B unter Bildung eines Anstrichmittels mit einer Viskosität von 2500 cps, bestimmt gemäß einem B-Typ-Viskosimeter (Rotor-Rotationsgeschwindigkeit 6 UpM), zugegeben.

In der Tabelle 3 bedeuten:

- 1) Ein Warenzeichen, Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.
 2) Ein Warenzeichen, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.
 3) Ein Warenzeichen, Toda Industry Co., Ltd.
 4) Gemessen gemäß dem Verfahren, welches oben beschrieben wurde, ausgenommen, daß der gehärtete aufgetragene Film auf der Glasplatte eine Dicke von 20 µm besitzt.

(ii)-9 und 10: Gefärbte Anstrichmittel auf der Grundlage organischer Lösungsmittel

Tabelle 4

	(ii)-9	(ii)-10
5 Grundharz Almatex 884-2 ¹⁾	70	75
Härtungsmittel 10 Uban 20SE ²⁾	30	25
Pigment Fujirot 7R3300E ³⁾	6	—
Cyaninblau-5240K ⁴⁾	—	5
15 Durchlässigkeit f. sichtbares Licht (%) ⁵⁾	0,8	1,0

Die obigen Bestandteile werden in an sich bekannter Weise vermischt und dispergiert, und dann wird die Viskosität des entstehenden Anstrichmittels mit der gleichen Menge eines Gemisches aus Toluol und Xylol eingestellt. Die oben angegebenen Mengen werden als Feststoffe angegeben.

Bemerkung für Tabelle 4:

¹⁾ Ein Warenzeichen, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

²⁾ dito.

³⁾ Ein Warenzeichen, Fuji Pigment Co., Ltd.

25 ⁴⁾ Ein Warenzeichen, Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.

⁵⁾ Das gleiche wie ⁴⁾ in Tabelle 3.

(ii)-11 und 12: Ti-MIO enthaltendes Anstrichmittel (auf Wassergrundlage)

30 Wäßrige Dispersion von einem Acrylharz (W-1)	275 Teile
Wäßrige Lösung eines Acrylharzes (W-2)	40 Teile
Cymel 350	25 Teile
Ti-MIO (Tabelle 5)	
Butylcellosolve	20 Teile
35 Entionisiertes Wasser	353 Teile

Die obigen Bestandteile werden vermischt, und Thixol K-130B wird zugegeben, und die Viskosität des Gemisches wird auf 3000 cps unter Verwendung eines B-Typ-Viskosimeters (Rotor-Rotationsgeschwindigkeit 6 UpM) unter Bildung eines Ti-MIO enthaltenden Anstrichmittels auf Wassergrundlage eingestellt. Das Anstrichmittel, welches M-1 enthält, wird als (ii)-11 bezeichnet, und das Anstrichmittel, welches M-2 enthält, wird als (ii)-12 bezeichnet.

(W-1) und (W-2) sind die gleichen wie im Zusammenhang mit (ii)-1 beschrieben.

Tabelle 5

45	Zusammensetzung von Ti-MIO	M-1	M-2
	Eisenoxidteilchen		
50	α -Fe ₂ O ₃ -Gehalt (%)	99,3	99,3
	FeO-Gehalt (%)	0,1	0,1
	Mn-Gehalt (%)	0,6	0,6
	Titandioxid-Beschichtung		
55	Gehalt (%)	8,2—10,1	9,6—11,3
	Longitudinale Größe		
	5—16 μ m Teilchengehalt (Gew.-%)	55,2	55,2
	Dicke (μ m)	0,4—1,0	0,7—1,0
60	Menge (Teile) des zugesetzten Ti-MIO	13	13

(ii)-13: Ti-MIO enthaltendes Anstrichmittel (auf der Grundlage organischer Lösungsmittel)

50%iges Acrylharz ¹⁾	150 Teile
65 88%iges Cymel 370 ²⁾	28 Teile
Pigmentkomponente (M-1 in Tabelle 5)	10 Teile
Dibutylsäurephosphat	0,3 Teile

Die obigen Bestandteile werden vermischt, und dann wird auf eine Viskosität von 13 Sekunden (Ford-Becher Nr. 4/20°C) mit einer Lösungsmittelmischung, welche aus 30 Teilen Toluol, 20 Teilen Isobutylalkohol, 30 Teilen Cellosolveacetat und 20 Teilen Butylcellosolve besteht, eingestellt.

1) Die 50%ige Acrylharzlösung wird hergestellt, indem man 30 Teile Methylmethacrylat, 59 Teile Ethylacrylat, 10 Teile Hydroxyethylacrylat und 1 Teil Acrylsäure in einer Lösungsmittelmischung aus Xylol und n-Butanol in einem Gewichtsverhältnis von 70/30 unter Verwendung von α,α' -Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator polymerisiert. Es besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 25 000 und einen Gehalt an Harzfeststoffen von 50%.

2) 88%iges Cymel 370.

Ein Warenzeichen von Mitsui Cyanamid Co., welches 55% Feststoffe aus einem mononuklearen Produkt aus methoxyliertem Methylolmelamin, das sowohl eine Methoxygruppe als auch eine Methylolgruppe aufweist, enthält.

(ii)-14: Anstrichmittel auf Wassergrundlage, welches plättchenartige Phthalocyaninkristalle enthält

Wäßrige Dispersion aus Acrylharz (W-1)	275 Teile
Wäßrige Lösung aus Acrylharz (W-2)	40 Teile
Cymel 350	25 Teile
Flockenpigment FA7305	25 Teile
Carbon Black bzw. Ruß	0,5 Teile
Butylcellosolve	20 Teile
Entionisiertes Wasser	253 Teile

Diese Bestandteile werden vermischt, und Thixol K-130B wird zugegeben, und die Viskosität des Gemisches wird auf 3000 cps unter Verwendung eines B-Typ-Viskosimeters (Rotor-Rotationsgeschwindigkeit 6 UpM) eingestellt. Der Gehalt an nichtflüchtigem Material des entstehenden Anstrichmittels beträgt 19%.

(ii)-15: Anstrichmittel auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels, welches plättchenartige Phthalocyaninkristalle enthält

50%ige Acrylharzlösung ¹⁾	110 Teile
88%iges Cymel 370 ²⁾	28 Teile
Flockenpigment FA7305	23 Teile
Carbon Black bzw. Ruß	0,1 Teile
Perylenrot (Paliogen Red L3920, BASF)	11 Teile
Saures Dibutylphosphat	0,3 Teile

Bemerkungen:

¹⁾ und ²⁾ sind die gleichen wie für (ii)-13.

Die Viskosität des obigen Gemisches wird auf 13 Sekunden (Ford-Becher Nr. 4/20°C) mit einer Lösungsmittelmischung aus 39 Teilen Toluol, 20 Teilen Isobutylalkohol, 30 Teilen Cellosolveacetat und 20 Teilen Butylcellosolve eingestellt.

(ii)-16: Anstrichmittel, das flockenartige Graphitteilchen enthält, auf der Grundlage eines organischen Lösungsmittels

50%ige Acrylharzlösung ¹⁾	140 Teile
88%iges Cymel 370 ²⁾	34 Teile
Graphitan	25 Teile
Weißer perlartiger Glimmer ³⁾	5 Teile
Saures Dibutylphosphat	0,3 Teile

Die Viskosität einer Mischung der obigen Bestandteile wird auf 13 Sekunden (Ford-Becher Nr. 4/20°C) mit einer Lösungsmittelmischung aus 30 Teilen Toluol, 20 Teilen Isobutylalkohol, 30 Teilen Cellosolveacetat und 20 Teilen Butylcellosolve eingestellt.

¹⁾ und ²⁾ sind gleich wie bei (ii)-13.

³⁾ Bright White 139X, Mearl Corporation.

(ii)-17: Anstrichmittel auf Wassergrundlage, welches flockenartige Graphitteilchen enthält

Wäßrige Dispersion aus Acrylharz (W-1)	275 Teile
Wäßrige Lösung aus Acrylharz (W-2)	40 Teile
Cymel 350	25 Teile
Flockenartiger Graphit (Graphitan 6154, ein Produkt von Ciba-Geigy)	20 Teile

Butylcellosolve
Entionisiertes Wasser

20 Teile
253 Teile

Die obigen Bestandteile werden vermischt, und Thixol K-130B wird zugegeben. Die Viskosität des Gemisches wird auf 3000 cps mittels eines B-Typ-Viskosimeters (Rotor-Rotationsgeschwindigkeit 6 UpM) eingestellt, wobei man ein Metall-Anstrichmittel auf Wassergrundlage mit einem Gehalt an nichtflüchtigem Material von etwa 19% erhält.

(W-1) und (W-2) sind die gleichen, wie sie zur Herstellung von (ii)-1 verwendet wurden.

Pulver-Anstrichmittel, welche bei der Stufe (iii) verwendet werden

(iii)-1: Transparentes Pulver-Anstrichmittel

40 Teile Methylmethacrylat, 30 Teile 2-Ethylhexylacrylat, 30 Teile Glycidylmethacrylat, 10 Teile Styrol, 1 Teil t-Butylperoxid (Polymerisationsinitiator) und 2 Teile Kaliumoleatseife (oberflächenaktives Mittel) werden in einen Kolben gegeben und in der Hitze gemäß einem Suspensions-Polymerisationsverfahren polymerisiert. Das entstehende teilchenförmige Copolymere, das eine Glasübergangstemperatur von etwa 60°C besitzt, wird getrocknet. 100 Teile des entstehenden Copolymeren, 25 Teile Decamethyldicarbonsäure und 1 Teil eines Mittels zur Einstellung der Oberflächenbeschichtung werden bei 20°C während 10 Minuten unter Verwendung einer Heißknetvorrichtung in der Schmelze verknetet. Das verknetete Gemisch wird abgekühlt und dann in einer Pulverisierungsvorrichtung pulverisiert, wobei man ein klares Pulver-Anstrichmittel mit einem Teilchendurchmesser von etwa 20 bis 150 µm erhält.

(iii)-2 und 3: Gefärbte transparente Pulver-Anstrichmittel

Die in Tabelle 6 beschriebenen Bestandteile werden in einer Henschel-Mischvorrichtung vorvermischt und dann in einem BUSS-Knetter in der Schmelze verknetet. Das Gemisch wird abgekühlt und dann pulverisiert, wobei man ein klares gefärbtes Pulver-Anstrichmittel mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 150 µm erhält.

Tabelle 6

	(iii)-2	(iii)-3
Almatex PD6730 ¹⁾	100	100
Titanweiß CR93 ²⁾	5	5
Mapicogelb XLO ³⁾	—	0,1
Dodecandisäure	25	25
TINUVIN 900 ⁴⁾	1	1
Extender des Silicontyps ⁵⁾	0,1	0,1
Durchlässigkeit für sichtbares Licht (%) ⁶⁾	75	70

Bemerkungen für Tabelle 6:

¹⁾, ²⁾ und ³⁾ Wie zuvor beschrieben.

⁴⁾ ein Warenzeichen für ein Absorptionsmittel für ultraviolettes Licht, hergestellt von Ciba-Geigy.

⁵⁾ Hergestellt von Shinetsu Chemical Co., Ltd.

⁶⁾ Gleich wie ⁵⁾ in Tabelle 4, ausgenommen, daß die Dicke des gehärteten Films zu 60 µm geändert wurde.

II. Beispiele und Vergleichsbeispiele

Ein Eisengegenstand, der mit Zinkphosphat behandelt wurde, wurde in das kationisch elektrisch abscheidbare Anstrichmittelbad in Stufe (i) eingetaucht, und ein elektrischer Strom wurde von ihm zu einer Anode als Gegenelektrode während 3 Minuten bei einer solchen Spannung geleitet, daß man eine Filmdicke von 20 µm nach dem Backen bzw. Einbrennen erhält. Der beschichtete Gegenstand wurde mit Wasser gewaschen und bei 170°C während 20 Minuten zur Härtung des elektrisch abgeschiedenen Films erhitzt. Dann wurde der erste Decküberzug bei der Stufe (ii) auf den elektrisch abgeschiedenen Film aufgetragen, und dann wurde ein Pulver-Anstrichmittel als zweiter Decküberzug bei der Stufe (iii) mit einem elektrostatischen Pulver-Beschichtungsverfahren aufgetragen, so daß der beschichtete Film eine Dicke von 70 bis 100 µm nach dem Härten aufwies.

Die Anstrichmittel, Filmdicken und die Trocken- oder Einbrennbedingungen, die bei diesen Stufen verwendet wurden, sind in Tabelle 7 angegeben. Die Eigenschaften der entstehenden aufgetragenen Filme sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

			Beispiel												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Beschichtungsstufen	Elektrische Abscheidung (i)	Anstrichmittel	1	2	1	2	1					2			
		Filmdicke	20 μm												
		Erwärmen	170°C, 20 min.												
	erste Deckbeschichtung (ii)	Anstrichmittel	1	2	17	3	4	5	6	7	8	9			
		Filmdicke (μm)	15	35	30							25			
		Erwärmen	80°C, 5 min.					100°C, 20 min.					80°C, 5 min.		
		Anstrichmittel								3	5	11			12
		Filmdicke (μm)								30			15		
		Erwärmen								100°C, 20 min.			80°C, 5 min.		
		zweite Deckbeschichtung (iii)	Anstrichmittel	1								2			
	Filmdicke (μm)		90							80			90		
	Erwärmen		150°C, 30 min.												
Testergebnisse	Glanzretention des elektrisch abgeschiedenen Films ¹⁾		99	98	98	99	98	99	98	98	97	99	98	99	99
	Adhäsion bei beschleunigter Bewitterung ¹⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Aussehen nach beschleunigter Bewitterung ¹⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Schärfe ⁴⁾		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Fertiges Aussehen ⁶⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Glätte		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Tabelle 7 (Fortsetzung)

			Beispiel					Vergleichsbeispiel							
			14	15	16	17	18	1	2	3	4	5	6	7	
Be- schich- tungs- stufen	Elek- trische Abschei- dung (i)	Anstrich- mittel	2					herkömmlich ¹⁾							
		Filmdicke	20 μm					20 μm							
		Erwärmen	170°C, 20 min.					170°C, 20 min.							
	erste Deck- beschich- tung (ii)	Anstrich- mittel	10	14	15	16		1	3	6	7	9	14	16	
		Filmdicke (μm)	25	20				15	30			25	20		
		Erwärmen	80°C, 5 min.					80°C, 5 min.	100°C, 20 min.			80°C, 5 min.			
		Anstrich- mittel	12	13							3		11		
		Filmdicke (μm)	15									30		15	
		Erwärmen	80°C, 5 min.									100°C, 20 min.		80°C, 5 min.	
	zweite Deck- beschich- tung (iii)	Anstrich- mittel	2												
		Filmdicke (μm)	90												
		Erwärmen	150°C, 30 min.												
Test- ergeb- nisse	Glanzretention des elektrisch abgeschie- denen Films ²⁾		99	98	98	98	99	30	30	30	30	30	30	30	
	Adhäsion bei be- schleunigter Bewit- terung ³⁾		○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	
	Aussehen nach be- schleunigter Bewit- terung ⁴⁾		○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	
	Schärfe ⁵⁾		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	Fertiges Aussehen ⁶⁾		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	Glätte		○	○	○	○	○	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	

Bemerkung zu Tabelle 7

- ¹⁾ Das bekannte elektrisch abscheidbare Anstrichmittel wird auf gleiche Weise hergestellt, wie es bei der Herstellung des kationisch elektrisch abscheidbaren Anstrichmittels, welches bei der Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet wurde, beschrieben wird, ausgenommen, daß die Komponente (B) nicht eingearbeitet wird. Es wird wie in (I)-1 aufgetragen und gehärtet.
- ²⁾ Die Glanzretention des elektrisch abgeschiedenen Films wird wie folgt bestimmt: Die in der Wärme gehärtete beschichtete Platte wird einer beschleunigten Bewitterung mit einem Sonnenschein-Weatherometer ($1100 \text{ KJ/m}^2 \cdot \text{h}$) während 40 Stunden unterworfen, und die prozentuale Änderung des Glanzes (60° Spiegelreflexionsvermögen) nach der Bewitterung wird gegenüber dem Glanz vor der Bewitterung gemessen. Der Glanz bei der Anfangsstufe (vor der Bewitterung) und der Glanz 40 Stunden nach der Bewitterung werden mit einem Digital-Glossmeter (GM-26D, geliefert von Murakami Color Technology Laboratory) gemessen. Die Glanzretention (%) wird aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Glanzretention (\%)} = \frac{60^\circ \text{iger Glanz nach 40stündiger Bewitt.}}{60^\circ \text{ Anfangsglanz}} \times 100$$

- ³⁾ Die beschichtete Platte mit einem Decküberzug wird der beschleunigten Bewitterung während 4000 Stunden, wie bei ²⁾ oben, unterworfen und dann während 20 Stunden in heißes Wasser bei 40°C eingetaucht. Kreuzeinschnitte werden auf dem beschichteten Film bis zum Erreichen des Substrats gebildet, und ein Abschälen mit einem Klebeband wird durchgeführt. Das Ergebnis wird mit O bewertet, was bedeutet, daß kein Abschälen auf der Oberfläche des elektrisch abgeschiedenen Films beobachtet wird, und X bedeutet, daß ein solches Abschälen auftritt.
- ⁴⁾ Das Aussehen des beschichteten Films wird visuell nach der gleichen beschleunigten Bewitterung, wie in ³⁾, auf der Skala von O: keine Änderung; und X: Blasen und Abschälen wird beobachtet, bewertet.
- ⁵⁾ Die Genauigkeit des Bildglanzes wird mit einem Glanzmeßinstrument zur Bestimmung der Genauigkeit des Glanzes (JCRI-PGD-166 cd-Meter, verkauft von Japan Color Research Institute) gemessen.
- ⁶⁾ Glanz, Farbe (ästhetische Eigenschaften), Völligkeit, Glätte usw. werden visuell auf der folgenden Skala bewertet:

O: ausgezeichnet zu allen Prüfzeiten.
 Δ: ein allgemeines Finish, wie zuvor, wird erhalten.

- ⁷⁾ Visuell bewertet:

O: gut.
 Δ: schlecht.